

# THESES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences d'Orsay  
Université de Paris

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

Michèle NOTTIN-GIRARD

---

1<sup>re</sup> Thèse. — Étude de la diffusion Rayleigh dans certains halogénures alcalins

2<sup>e</sup> Thèse. — *Propositions données par la Faculté.*

soutenues le Janvier 1969, devant la Commission d'Examen

---

JURY PROPOSÉ :

|            |         |                           |
|------------|---------|---------------------------|
| Président  | .. .. . | M. LENNUIER               |
| Examineurs | .. .. . | { M. BROCHARD             |
|            |         | { M. CHAPELLE             |
|            |         | { M <sup>lle</sup> TAUREL |



# THESES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences d'Orsay

Université de Paris

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

Michèle NOTTIN-GIRARD



1<sup>re</sup> Thèse. — Étude de la diffusion Rayleigh dans certains halogénures alcalins

2<sup>e</sup> Thèse. — *Propositions données par la Faculté.*

soutenues le

Janvier 1969, devant la Commission d'Examen

JURY PROPOSÉ :

|            |         |                |
|------------|---------|----------------|
| Président  | .. .. . | M. LENNUIER    |
| Examineurs | .. .. . | { M. BROCHARD  |
|            |         | { M. CHAPELLE  |
|            |         | { Melle TAUREL |

# THÈSES

UNIVERSITÉ

à la Faculté des Sciences d'Orsay  
Université de Paris

PARIS VI

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

est

Michèle NOTTIN-GIRARD



1. Thèse - Étude de la diffusion Rayleigh dans certains polymères cristallins

2. Thèse - Propriétés optiques des cristaux

présentée le 15 mars 1988 devant la Commission d'Examen

NOTES PROPOSÉES :

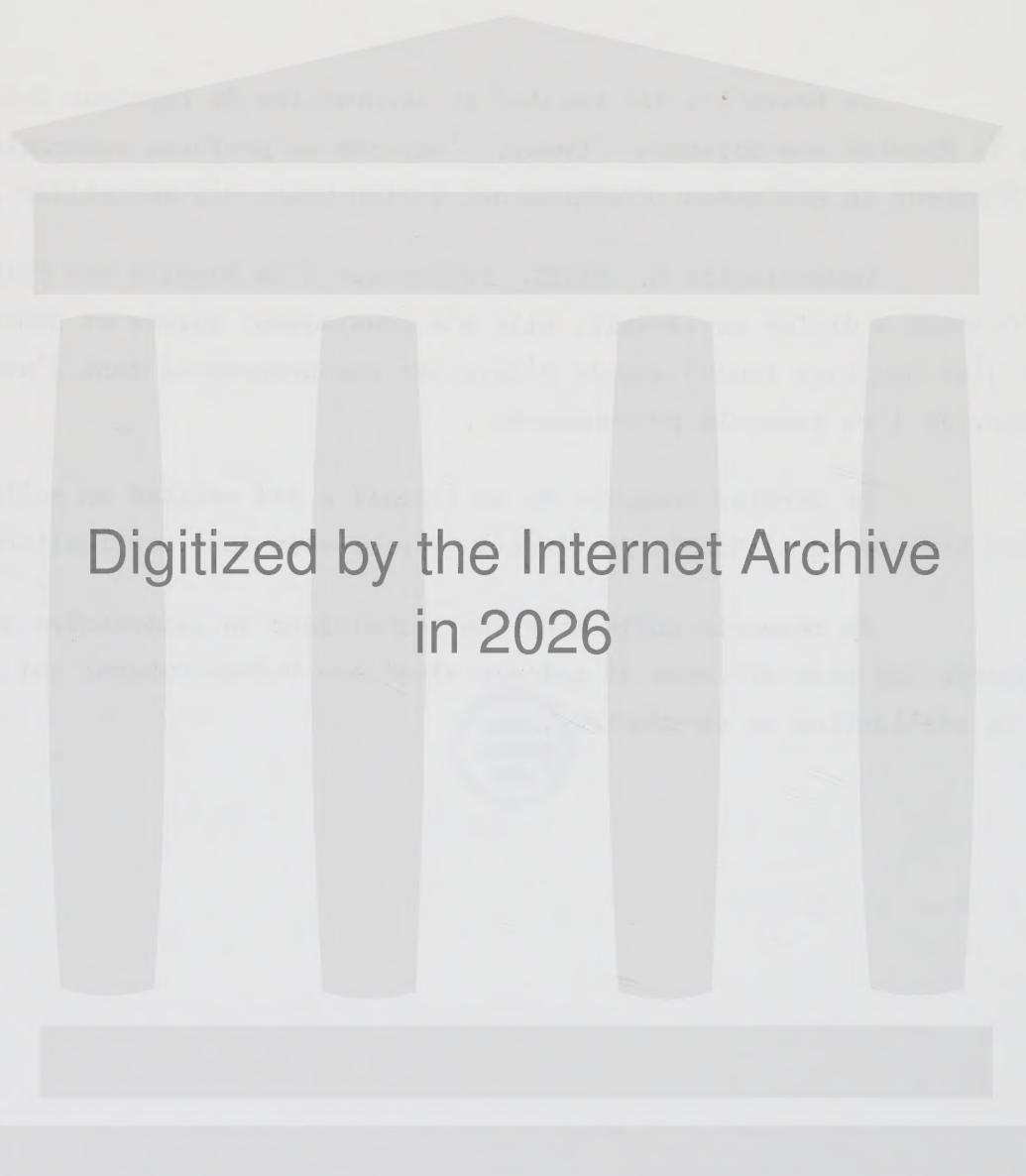
Président : M. LEBLANC  
Rapporteurs : M. BROCHARD, M. CHAUVIN, M. TARDY

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique Cristalline de la Faculté des Sciences d'Orsay. J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur CHAPELLE qui a bien voulu m'y accueillir .

Mademoiselle L. TAUREL, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orléans a dirigé ce travail; elle m'a constamment guidée et conseillée et j'ai toujours trouvé auprès d'elle les encouragements dont j'avais besoin. Je l'en remercie profondément .

Le dernier chapitre de ce travail a été réalisé en collaboration avec Georges HAURET; je tiens à le remercier tout particulièrement .

Je remercie enfin tous les techniciens du laboratoire qui m'ont apporté une aide efficace et amicale ainsi que Madame Duhamel qui m'a aidée à la réalisation de ce mémoire .



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551519\\_0003](https://archive.org/details/IA41551519_0003)

# TABLE DES MATIERES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

|          |                                                                                                                                                                     |       |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I -      | <u>Introduction</u>                                                                                                                                                 | pages |
| II -     | <u>Examen des divers types de défauts qui peuvent intervenir dans la diffusion de la lumière.....</u>                                                               | 3     |
| II - A - | Dislocations .....                                                                                                                                                  | 3     |
| II - B - | Défauts ponctuels .....                                                                                                                                             | 3     |
| II - C - | Associations de défauts ponctuels .....                                                                                                                             | 5     |
| III      | <u>Etude de la diffusion de la lumière par divers types de défauts....</u>                                                                                          | 6     |
| III- A - | Expression générale de l'intensité du flux lumineux diffusé par une particule isotrope de forme quelconque satisfaisant aux conditions de Rayleigh-Gans.....        | 8     |
| III- B - | Diffusion de la lumière par une particule isotrope de dimensions très petites par rapport à la longueur d'onde dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans..... | 14    |
| III- C - | Diffusion de la lumière par une sphère homogène et isotrope dans l'approximation de Rayleigh-Gans.....                                                              | 15    |
| III- D - | Forme des diagrammes de diffusion fournis par une sphère homogène et isotrope d'indice relatif quelconque.....                                                      | 18    |
| III- E - | Diffusion de la lumière par un cylindre homogène et isotrope dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans.....                                                   | 20    |
| III- F - | Forme des diagrammes de diffusion fournis par un cylindre homogène et isotrope d'indice relatif quelconque dont l'axe est normal au plan de diffusion.....          | 25    |
| III- G - | Diffusion de la lumière par une particule hétérogène.....                                                                                                           | 27    |
| III- H - | Diffusion de la lumière par une particule anisotrope.....                                                                                                           | 31    |

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV - <u>Lumière diffusée par un ensemble de particules</u> .....                                              | 37 |
| IV - A - Lumière diffusée en l'absence de corrélations entre<br>les particules.....                           | 37 |
| IV - B - Influence des corrélations entre particules .....                                                    | 38 |
| 1) Ensemble de particules sphériques de rayon $a$ et<br>d'indice $\bar{n} + \Delta n$ .....                   | 38 |
| 2) Ensemble de particules cylindriques de rayon $a$ , de<br>longueur $l$ et d'indice relatif voisin de 1..... | 40 |
| 3) Ensemble de particules cylindriques isotropes et de<br>particules cylindriques anisotropes.....            | 41 |
| V - <u>Techniques expérimentales</u> .....                                                                    | 45 |
| V - A - Origine des cristaux étudiés.....                                                                     | 45 |
| 1) Méthode de Kyropoulos.....                                                                                 | 45 |
| 2) Méthode de Bridgman.....                                                                                   | 45 |
| V - B - Etude des figures de corrosion fournies par les cris-<br>taux obtenus.....                            | 47 |
| V - C - Observation ultra-microscopique.....                                                                  | 50 |
| 1) Principe du montage.....                                                                                   | 50 |
| 2) Observation à température ordinaire.....                                                                   | 50 |
| 3) Observation en fonction de la température.....                                                             | 51 |
| V - D - Etude du flux global diffusé.....                                                                     | 53 |
| 1) Dispositif optique.....                                                                                    | 53 |
| 2) Cuve contenant le cristal.....                                                                             | 54 |
| 3) Mesures.....                                                                                               | 55 |
| a - Variation du volume diffusant en fonction de<br>l'angle de diffusion.....                                 | 55 |
| b - Comparaison au benzène.....                                                                               | 56 |

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| VI - Etude d'un cristal de chlorure de sodium obtenu par la méthode de Kyropoulos.....                        | 58 |
| VI - A - Observation ultra-microscopique à température ordinaire..                                            | 59 |
| 1) Aspect général du phénomène.....                                                                           | 59 |
| 2) Orientation des joints de grains.....                                                                      | 59 |
| 3) Centres diffusants à l'intérieur des joints.....                                                           | 60 |
| 4) Dislocations à l'intérieur des grains.....                                                                 | 60 |
| VI - B - Figures de corrosion obtenues sur un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique.....        | 62 |
| 1) Joints de grains.....                                                                                      | 62 |
| 2) Dislocations à l'intérieur des grains.....                                                                 | 62 |
| B) Bandes de glissement.....                                                                                  | 63 |
| 4) Amas de figures de corrosion.....                                                                          | 63 |
| 5) Figures de corrosion dans un plan $\{111\}$ .....                                                          | 63 |
| 6) Correspondance entre les figures de corrosion et l'observation ultra-microscopique.....                    | 64 |
| VI - C - Etude par ultra-microscopie en fonction de la température                                            | 66 |
| 1) Description du cristal étudié.....                                                                         | 66 |
| 2) Dissolution des précipités.....                                                                            | 67 |
| 3) Reprécipitation.....                                                                                       | 67 |
| VI - D - Etude de la lumière diffusée globalement.....                                                        | 69 |
| 1) Etude de la fraction du flux diffusé indépendante de l'orientation.....                                    | 78 |
| 2) Etude de la fraction de flux lumineux diffusé qui dépend de l'orientation du cristal.....                  | 82 |
| a - Etude des éléments parallèles à une direction cristallographique $\langle 110 \rangle$ .....              | 82 |
| a <sub>1</sub> - Comparaison des composantes II des diagrammes de diffusion relatifs aux maximums 2B et 2C... | 83 |
| a <sub>2</sub> - Etude du diagramme de diffusion 2B.....                                                      | 83 |
| a <sub>3</sub> - Etude de la variation de la largeur des maximums 2B en fonction de l'angle de diffusion...   | 86 |
| a <sub>4</sub> - Comparaison des deux modèles proposés.....                                                   | 90 |

|                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| b - Etude des éléments diffusants sensiblement parallèles à la direction $\langle 100 \rangle$ .....                                | 90  |
| b <sub>1</sub> - Comparaison des cas 1B et 3C.....                                                                                  | 91  |
| b <sub>2</sub> - Comparaison des maximums de diffusion relatifs aux cas 1A et 1C.....                                               | 93  |
| b <sub>3</sub> - Détermination du rapport $\frac{N_1}{N_2}$ .....                                                                   | 93  |
| b <sub>4</sub> - Détermination du rapport $\frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_1}$ .....                                                 | 96  |
| c - Interprétation des diagrammes de diffusion relatifs aux différents maximums.....                                                | 97  |
| d - Interprétation des dédoublements de certains maximums.....                                                                      | 103 |
| VI - E - Etude des résultats des traitements thermiques effectués sur le cristal A.....                                             | 106 |
| 1) Résultats d'un chauffage à 400° C suivi d'une trempe...                                                                          | 106 |
| a - Durée du chauffage : 2 heures.....                                                                                              | 106 |
| b - Durée du chauffage : 18 heures.....                                                                                             | 107 |
| 2) Recuit à 500° C suivi d'un refroidissement lent.....                                                                             | 108 |
| Conclusion.....                                                                                                                     | 113 |
| VII - <u>Etude de quelques cristaux de chlorure de sodium purs ou dopés au manganèse obtenus par la méthode de Kyropoulos</u> ..... | 114 |
| VII- A - Etude d'un cristal de chlorure de sodium "pur" obtenu par la méthode de Kyropoulos.....                                    | 115 |
| 1) Observation ultra-microscopique.....                                                                                             | 115 |
| 2) Etude des figures de corrosion.....                                                                                              | 116 |
| 3) Recherche d'un lien entre les dislocations et les éléments diffusants.....                                                       | 116 |
| 4) Mesures du flux lumineux diffusé.....                                                                                            | 117 |
| VII- B - Etude de cristaux de chlorure de sodium dopés au manganèse                                                                 | 120 |
| 1) Cristal n°1 : concentration en manganèse 3 ppm.....                                                                              | 120 |
| 2) Cristal n°2 : concentration en manganèse 50 ppm.....                                                                             | 122 |
| 3) Cristal n°3 : concentration en manganèse 300ppm.....                                                                             | 123 |
| 4) Cristal n°4 : concentration en manganèse 1000ppm.....                                                                            | 124 |

|                                                                                                                                           |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| VII- C - Etude de l'influence des traitements thermiques sur les cristaux de chlorure de sodium obtenus par la méthode de kyropoulos..... | 125    |
| 1) Traitements thermiques suivis d'une trempe.....                                                                                        | 125    |
| 2) Traitement thermique suivi d'un refroidissement lent.                                                                                  | 125    |
| Conclusion.....                                                                                                                           | 126    |
| VIII - <u>Etude de cristaux de chlorure de potassium dopés au calcium.....</u>                                                            | 127    |
| VIII-A - Etude ultra-microscopique en fonction des traitements thermiques .....                                                           | 128    |
| 1) Etude avant traitement thermique.....                                                                                                  | 128    |
| 2) Evolution au cours d'un chauffage lent.....                                                                                            | 128    |
| 3) Evolution du cristal pendant le refroidissement.....                                                                                   | 128    |
| VIII-B - Etude du flux lumineux diffusé.....                                                                                              | 130    |
| 1) Etude du cristal A.....                                                                                                                | 130    |
| a - Etude à température ordinaire avant recuit.....                                                                                       | 130    |
| b - Etude du cristal A après traitement thermique....                                                                                     | 134    |
| 2) Etude du cristal B.....                                                                                                                | 135    |
| a - Etude à température ordinaire.....                                                                                                    | 135    |
| b - Etude du cristal B après traitement thermique....                                                                                     | 135    |
| Conclusion.....                                                                                                                           | 140    |
| Conclusions.....                                                                                                                          | 141    |
| Annexe 1.....                                                                                                                             | I      |
| Annexe 2.....                                                                                                                             | XIII I |





Ils ont ainsi rendu compte des maximums de l'intensité du flux lumineux diffusé qu'on observe parfois lorsqu'on fait varier l'orientation du cristal ou l'angle de diffusion.

La théorie des dislocations chargées, développée par Eshelby (12) a d'autre part été utilisée pour rendre compte des variations de l'intensité du flux lumineux diffusé en fonction de la température.

Il faut cependant noter que les flux diffusés à température ordinaire dépendent essentiellement du traitement thermique subi par le cristal. Ceci infirme les hypothèses de Theimer.

C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de reprendre l'étude de la lumière diffusée par le chlorure de sodium et le chlorure de potassium soit "purs", soit arbitrairement dopés.

Au cours de notre travail, des études analogues ont eu lieu dans d'autres laboratoires.

Plint et Sibley (10-11) ont continué à utiliser le modèle des dislocations chargées ; ils ont en outre supposé, dans le cas des cristaux fortement dopés, l'existence de précipités dépendant de la nature de l'ion introduit.

Kanturek et Suk (13), dans un travail dont nous avons eu connaissance il y a peu de temps, ont étudié le chlorure de sodium dopé au nickel.

Abaev et Kornfeld (14), en travaillant sur des halogénures alcalins fortement dopés ont mis récemment en évidence des éléments diffusants orientés suivant des directions cristallographiques.

|   |                                          |   |
|---|------------------------------------------|---|
| : | Examen des divers types de défauts:      | : |
| : | qui peuvent intervenir dans la diffusion | : |
| : | de la lumière.                           | : |
| : |                                          | : |

### II - A. Dislocations.

Les déformations du réseau associées aux dislocations sont une cause de diffusion de la lumière.

On montre (annexe I) que pour une concentration de  $10^4$  dislocations par  $\text{cm}^2$  - qui représente l'ordre de grandeur de la concentration des dislocations dans le chlorure de sodium - le flux lumineux diffusé possède une intensité sensiblement égale à celle du flux diffusé par les ondes d'agitation thermique.

### II - B. Défauts ponctuels.

Les lacunes d'origine thermique ont, à température ordinaire, une concentration négligeable.

Les défauts ponctuels qui apparaissent dans les halogénures alcalins sont donc essentiellement constitués par des impuretés à l'état d'anions ou de cations. Dans le cas des chlorures de sodium et de potassium, ces ions étrangers sont en majeure partie des cations qui se substituent à un ion  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .

La polarisabilité effective d'un tel ion étranger s'écrit :

$$\alpha_1 = (\alpha_i - \alpha_0) + \Delta \alpha_1$$

où  $\alpha_0$  est la polarisabilité d'un ion  $\text{Na}^+$ ,  
 $\alpha_1$  est la polarisabilité de l'ion étranger,  
 $\Delta \alpha_1$  la variation de polarisabilité de l'entourage de l'ion étranger.

Lorsque l'ion étranger est bivalent, il est nécessaire qu'une lacune d'ion positif apparaisse dans le cristal. A température ordinaire, cette lacune est associée à cet ion et constitue un dipôle. La polarisabilité effective de la lacune s'écrit :

$$\alpha_2 = \alpha_0 + \Delta \alpha_2$$

où  $\Delta \alpha_2$  représente la variation de polarisabilité de l'entourage de la lacune.

La valeur approchée de la polarisabilité effective d'un dipôle est :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_1 + \Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2$$

Theimer (6) a essayé d'évaluer l'ordre de grandeur des différentes quantités qui viennent d'être introduites. Sa conclusion est que le terme prépondérant est  $\Delta \alpha_2$ . La polarisabilité d'un dipôle serait sensiblement égale à celle qui est associée à une lacune d'ion positif, et un calcul très grossier montre que l'ordre de grandeur de  $\alpha$  est  $2 \cdot 10^{-24}$  c.G.S.

Supposons que l'unité de volume de cristal contienne  $N$  dipôles indépendants les uns des autres. Il en résulte un facteur de Rayleigh (dont la définition est donnée p. 15) :

$$R_1 = \frac{3\pi^2}{\lambda^3} N \alpha^2$$

Plaçons nous dans le cas où le cristal contient 40 ppm de calcium  
 $N = 3.10^{17} \text{ Ca/cm}^3$   
 pour  $\lambda = 3000 \text{ Å}$   
 $R_1 = 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$

A température ordinaire, le rapport de Rayleigh associé aux ondes d'agitation thermique est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ .

Le flux diffusé par les défauts ponctuels peut donc être pratiquement négligé.

### II - C. Associations de défauts ponctuels.

La situation est très différente lorsque les défauts ponctuels constituent des associations. Supposons, pour nous fixer les idées, que les N défauts envisagés constituent des agglomérats contenant chacun N' défauts.

Tant que ces agglomérats sont assez petits, on peut leur attribuer une polarisabilité  $N' \alpha$ . Il leur correspond un rapport de Rayleigh  $R_2$ .

$$R_2 = \frac{8 \pi^2}{\lambda^4} N'^2 \alpha^2 \frac{N}{N'}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = N'$$

L'ordre de grandeur de N' pour des édifices ayant des dimensions linéaires de  $100 \text{ Å}$  est  $N' = 10^4$ . On obtient alors :

$$\begin{aligned} R' &= 10^4 R_1 \\ R' &= 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Le flux lumineux diffusé par ces agglomérats est beaucoup plus intense que celui que diffusent les ondes d'agitation thermique.

En définitive, nous constatons que seule l'hypothèse de centres diffusants ayant une certaine taille permet d'interpréter les résultats expérimentaux que l'on obtient généralement dans le cas des halogénures alcalins.



C H A P I T R E     I I I.  
-:-:-:-:-

```

:-----:
: Etude de la diffusion de la lumière :
:      par divers types de particules :
:-----:

```

:  
: Etude de la diffusion de la lumière :  
: par divers types de particules :  
:

Nous supposerons dans ce qui suit que les particules ont des dimensions suffisantes pour qu'on puisse les assimiler à un milieu continu possédant un indice de réfraction bien déterminé. Nous admettrons qu'elles sont isolantes.

Le problème revient à utiliser les équations de Maxwell pour étudier le comportement d'une onde plane et monochromatique qui rencontre une surface de discontinuité.

Il n'est possible d'obtenir l'expression rigoureuse du flux lumineux diffusé que dans certains cas particuliers.

Mie (15) puis Debye (16) ont résolu le problème pour une onde plane et monochromatique qui rencontre une sphère isotrope et homogène de rayon quelconque.

Rayleigh (17) et Ignatowsky (18) ont fait le même calcul dans le cas où l'onde plane et monochromatique rencontre un cylindre dont l'axe est normal à la direction de propagation de l'onde.

Plus récemment, le problème des sphères et des cylindres inhomogènes a été abordé (19-20) ainsi que celui des cylindres d'axes obliques, par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente. (21)

Les expressions analytiques de ces solutions rigoureuses sont compliquées. Elles se simplifient considérablement lorsqu'on suppose que la particule est constituée par un diélectrique d'indice relatif  $m$  voisin de l'unité.

On peut alors supposer - à condition que la particule n'ait pas des dimensions trop considérables - que la propagation de l'onde incidente n'est pas perturbée par la présence de la particule.

C'est la condition de Rayleigh-Gans, qui de façon plus précise s'écrit:

$$m \lesssim 1 \quad \frac{2\pi d}{\lambda} (m-1) \ll 1$$

où  $d$  représente la longueur maximale du chemin suivi par la lumière incidente dans la particule et  $\lambda$  la longueur d'onde dans le milieu.

Nous traiterons en détail ce cas particulier, car il permet de rendre compte de la plupart de nos résultats expérimentaux.

Nous indiquerons en outre certains résultats de la théorie rigoureuse - ceci afin de préciser le domaine de validité de la condition de Rayleigh-Gans.

III. A. Expression générale de l'intensité du flux lumineux diffusé par une  
particule isotrope de forme quelconque satisfaisant aux conditions de  
Rayleigh-Gans.

Champ électrique rayonné par un élément de volume.

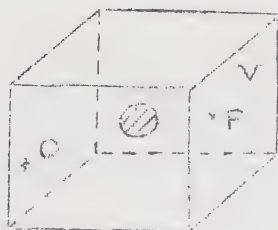


Fig. III - 1

Isolons, dans un cristal supposé infini, un volume V qui contient la particule (fig. III - 1)

Supposons qu'une onde plane monochromatique et polarisée rectilignement se propage à travers tout le cristal.

Le vecteur champ électrique en un point P situé à l'intérieur du volume V, dont la position est repérée par rapport à un point O arbitrairement choisi est :

$$\vec{E}_O = \vec{A} \exp \left[ j(\omega t - 2\pi \frac{\vec{s}_O \cdot \vec{r}}{\lambda}) \right]$$

$\vec{s}_O$  est le vecteur unitaire porté par la direction de propagation.

$\vec{r} = \vec{OP}$

$\lambda$  est la longueur d'onde dans le milieu.

Envisageons un élément de volume  $d\tau$  qui contient le point P. Supposons cet élément de volume très petit vis à vis de la longueur d'onde lumineuse, mais assez grand pour qu'on puisse l'assimiler à un élément de volume macroscopique : soit  $\chi$  sa susceptibilité électrique.

Lorsque  $d\tau$  est constitué par une portion de cristal parfait,  $\chi = \bar{\chi}$ , où  $\bar{\chi}$  désigne la susceptibilité du milieu.

Lorsque  $d\tau$  est constitué par une portion de particule, on peut poser :  $\chi = \bar{\chi} + \Delta\chi$ .

Dans ce dernier cas, le champ électrique  $\vec{E}_O$  transporté par l'onde plane incidente induit le moment électrique :

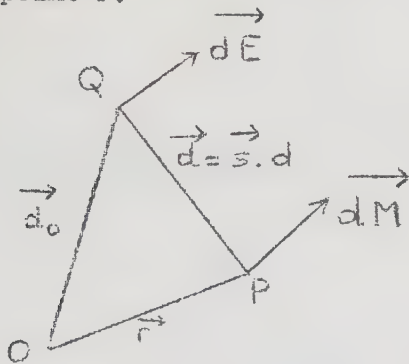
$$d\vec{M} = \epsilon_0 \bar{\chi} \vec{E}_O d\tau + \epsilon_0 \Delta\chi \vec{E}_O d\tau$$

La formule classique de rayonnement du dipôle fournit le champ électrique rayonné par le moment induit  $\vec{dM}$ . Il est inutile de faire intervenir le terme  $\epsilon_0 \Delta \chi \vec{E}_0 d\tau$  puisque celui-ci se rapporte au cristal parfait et que la somme des champs électriques rayonnés par tout le cristal est nulle.

Il suffit d'envisager le moment induit :

$$(1) \quad \vec{dM} = \epsilon_0 \Delta \chi \vec{E}_0 d\tau$$

La méthode que nous suivrons est exactement la même que celle qui permet d'obtenir le flux diffusé par une onde d'agitation thermique. La seule différence est que  $\Delta \chi$  est indépendant du temps et ne dépend que de la position du point P.



Envisageons un point Q, situé dans le cristal à une grande distance d de P. Le vecteur  $\vec{dE}$  se trouve dans le plan déterminé par  $\vec{dM}$  et  $\vec{d} = s.d$  (s étant le vecteur unitaire de la direction de diffusion). (Fig III - 2)

Fig. III - 2

Il est perpendiculaire à PQ et son module est fourni par l'expression :

$$dE = - \frac{\sin \gamma}{4\pi \epsilon d} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{d^2 M (t - \frac{d}{v})}{dt^2}$$

$$\gamma = \angle \vec{dM}, \vec{s}$$

v est la vitesse de propagation du rayonnement diffusé dans le milieu de permittivité  $\epsilon$ .

Soit, en posant  $OQ = d_0$  et en tenant compte du fait que  $\vec{d} = \vec{d}_0 - \vec{r}$

$$dE = \frac{\sin \gamma}{4\pi \epsilon d} \cdot \frac{v^2}{v^2} \epsilon_0 \Delta \chi A \exp j (wt - 2\pi \frac{\vec{s}_0 - \vec{s}}{\lambda} \cdot \vec{r} - \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{d}_0)$$

$$\text{Posons } t' = t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{d}_0}{v}$$

$$\vec{s} = 2\pi \frac{\vec{s}_0 - \vec{s}}{\lambda}$$

$$dE = \frac{\sin \gamma}{4\pi \epsilon d} \frac{w^2}{v^2} \epsilon_0 \Delta \chi A \exp j (wt' - \vec{S} \cdot \vec{r})$$

Exprimons  $\Delta \chi$  à partir de la variation d'indice  $\Delta n$  qui apparaît dans la particule :

$$n^2 = 1 + \chi$$

$$2\bar{n} \Delta n = \Delta \chi$$

Finalement :

$$(2) \quad dE = \frac{1}{d} \frac{2\pi \bar{n} \sin \gamma}{\lambda_0^2} A \Delta n \exp (-j \vec{S} \cdot \vec{r}) \exp(jwt)$$

où  $\lambda_0$  représente la longueur d'onde dans le vide.

Champ électrique rayonné par le volume V :

Le champ électrique total rayonné par le volume V est :

$$E = \frac{1}{d} \frac{2\pi \bar{n} \sin \gamma}{\lambda_0^2} A \exp(jwt) \int_V \Delta n \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

$$(3) \quad \mathcal{F}_\Delta = \int_V \Delta n \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau = \frac{1}{2\bar{n}} \int_V \Delta \chi \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

constitue le facteur de forme de la particule : c'est la transformée de Fourier de la fonction  $\Delta n = f(\vec{r})$  qui fournit la variation d'indice de réfraction au point P.

Ceci implique que  $f(\vec{r}) = 0$  en tout point situé à l'extérieur de la particule

L'amplitude du champ rayonné par la particule est donc :

$$(4) \quad \tilde{E} = \frac{1}{d} \frac{2\pi \bar{n} A \sin \gamma}{\lambda_0^2} \mathcal{F}_\Delta$$

Calcul de l'intensité diffusé dans la direction  $\vec{s}$ .

L'éclairement d'un élément de surface perpendiculaire à la direction  $0Q$  est :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \bar{n} \left| \frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right| |\tilde{E}|^2$$

soit

$$\mathcal{E} = \frac{1}{d^2} \frac{A^2 \sin^2 \gamma}{\lambda_0^4} \bar{n}^3 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left| \mathcal{F}_\Delta \right|^2$$

L'éclairement  $\mathcal{E}$  est lié à l'intensité  $J$  du flux lumineux diffusé dans la direction  $\vec{s}$  par la relation :

$$\mathcal{E} = \frac{J}{d^2}$$

d'où :

$$J = \frac{2\pi^2 A^2 \sin^2 \gamma}{\lambda_0^4} \bar{n}^3 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left| \mathcal{F}_\Delta \right|^2$$

Deux cas particuliers sont importants :

Premier cas : Le vecteur lumineux de l'onde incidente est perpendiculaire au plan déterminé par  $\vec{s}_0$  et  $\vec{s}$ , que nous appellerons plan de diffusion. (Fig. III.3)

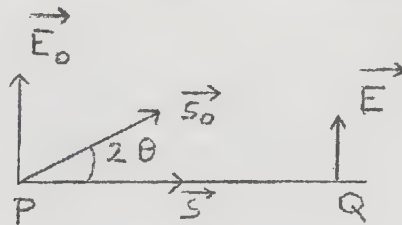


Fig. III. 3.

Le vecteur champ électrique de l'onde diffusée est perpendiculaire au plan de diffusion.

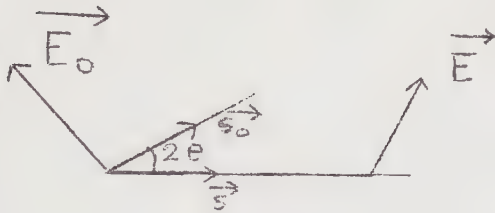
Nous conviendrons par la suite d'affecter de deux indices l'intensité du faisceau diffusé (ou toute grandeur qui lui est proportionnelle). Le premier caractérise l'orientation du vecteur champ électrique incident, et le second l'orientation du vecteur lumineux diffusé. l'indice  $i$  correspond à un vecteur lumineux perpendiculaire au plan de diffusion, l'indice  $l$  à un vecteur lumineux situé dans le plan de diffusion.

Avec une telle notation, l'intensité diffusée s'écrit :

$$J_{il} = \frac{2\pi^2 A^2}{\lambda_0^4} \bar{n}^3 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left| \mathcal{F}_\Delta \right|^2$$

de plus  $J_{II} = 0$

Deuxième cas : le vecteur lumineux de l'onde incidente est situé dans le plan de diffusion. (Fig. III. 4)



$$\gamma = 2\theta \pm \frac{\pi}{2}$$

$$\text{avec } 2\theta = \angle \vec{s}_0, \vec{s}$$

Fig. III. 4.

Nous appellerons  $2\theta$  l'angle de diffusion.

Le vecteur lumineux de l'onde diffusée se trouve dans le plan de diffusion :

$$J_{ii} = \frac{2\pi^2 A^2}{\lambda_0^2} \cos^2 2\theta \bar{n}^3 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |F_\Delta|^2$$

$$J_{iI} = 0$$

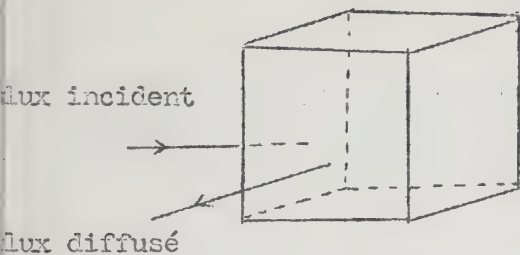
Lois de Rayleigh-Gans :

Quelle que soit la forme de la particule diffusante l'approximation de Rayleigh-Gans impose les relations :

$$(5) \quad J_{iI} = J_{II} = 0 \quad J_{ii} = J_{II} \cos^2 2\theta$$

Introduction du rapport de Rayleigh :

Supposons que le volume  $V$  soit constitué par un cube de côté égal à l'unité de longueur et que l'onde incidente tombe normalement sur l'une de ses faces :



La définition qui a été initialement donnée pour le rapport de Rayleigh est la suivante :

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière diffusée à angle droit par ce volume et l'éclairement de la face du cube perpendiculaire au faisceau incident, lorsque celui-ci est constitué par de la lumière naturelle.

Cet éclairement est, avec les notations utilisées :

$$\bar{n} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} A^2$$

D'où le rapport de Rayleigh :

$$(7) \quad R = \frac{2\pi^2 \bar{n}^2}{\lambda_0^4} \left| \mathcal{F}_s \right|^2$$

Cette définition peut être généralisée. Nous conviendrons que pour un angle de diffusion  $2\theta$ , les rapports de Rayleigh en lumière incidente et diffusée polarisée sont fournis par les relations :

$$R_{II} = \frac{2\pi^2 \bar{n}^2}{\lambda_0^4} \left| \mathcal{F}_s \right|^2 = \frac{2\pi^2}{\bar{n}^2 \lambda^4} \left| \mathcal{F}_s \right|^2$$

$$R_{ii} = \frac{2\pi^2 \bar{n}^2}{\lambda_0^4} \cos^2 2\theta \left| \mathcal{F}_s \right|^2$$

(7 bis)

$$= \frac{2\pi^2}{\bar{n}^2 \lambda^4} \cos^2 2\theta \left| \mathcal{F}_s \right|^2$$

$$R_{ii} = R_{ii} = 0$$

Les facteurs de Rayleigh sont des quantités proportionnelles aux intensités de la lumière diffusée et l'on a :

$$(8) \quad R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta \quad \text{Ils ont}$$

la dimension de l'inverse d'une longueur ; nous les exprimerons en  $\text{cm}^{-1}$

III - D - Diffusion de la lumière par une particule isotrope de dimensions très petites par rapport à la longueur d'onde dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans.

Les champs électriques rayonnés par les différentes parties de la particule sont en phase en un même point de l'espace.

On constate immédiatement que lorsqu'on prend le point O à l'intérieur de la particule :

$$\mathcal{E}_d = \int_V \Delta n \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau = V \Delta n$$

où V représente le volume de la particule

d'où le rapport de Rayleigh (7p. 13) :

$$(9) \quad R_{II} = \frac{2\pi^2}{\bar{n}^2 \lambda^4} (\Delta n)^2 V^2 = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} (m-1)^2 V^2$$

$$\text{avec } m = \frac{\bar{n} + \Delta n}{\bar{n}}$$

Le rapport de Rayleigh  $R_{II}$  est inversement proportionnel à  $\lambda^4$  et sa valeur est indépendante de l'angle de diffusion.

On a toujours :

$$R_{II} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

Ces résultats peuvent être représentés sur un diagramme de diffusion, qui fournit pour chaque valeur de  $\cos 2\theta$  les valeurs  $R_{II}$  et  $R_{II}$  (Fig III. 5.)

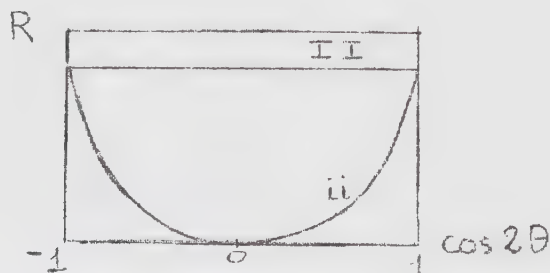


Fig. III. 5.

Diagramme de diffusion relatif à une petite particule isotrope d'indice relatif voisin de 1.

### III - C - Diffusion de la lumière par une sphère homogène et isotrope dans l'approximation de Rayleigh-Gans :

Pour une particule homogène :

$$F_{\Delta} = \Delta n \int_V \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

où V est le volume de la sphère (expression 3p. 10 )

Prenons comme origine le centre O de la sphère : le calcul de  $F_s$  est classique et l'on trouve :

$$F_s = \Delta n V G(u)$$

avec  $V = \frac{4\pi}{3} a^3$  a étant le rayon de la sphère

$$u = \frac{4\pi}{\lambda} a \sin \theta$$

On introduit habituellement le paramètre de taille de la sphère

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda}$$

d'où  $u = 2x \sin \theta$

$$G(u) = 3 \left( \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)$$

d'où  $R_{II} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} V^2 (n-1)^2 [G(u)]^2$   
(10)

$$R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

La fig. III - 6. indique les valeurs de la fonction G(u) en fonction de u . Cette courbe permet de tracer les diagrammes de diffusion pour une valeur déterminée de x.

Lorsque  $x$  est très voisin de 0, on se trouve dans le cas de la fig.III.5. relative à une petite particule : le diagramme de la diffusion est parfaitement symétrique.

Il perd cette symétrie lorsque  $x$  augmente. La dissymétrie du diagramme est caractérisée par le rapport des valeurs que  $R_{II}$  prend pour les deux angles de diffusion  $2\theta$  et  $\pi - 2\theta$ . On appelle facteur de dissymétrie la valeur  $\delta$  de ce rapport pour  $2\theta = 45^\circ$ .

$$\delta = \left[ \frac{G(2x \sin 22^\circ 30')}{G(2x \sin 67^\circ 30')} \right]^2$$

Nous indiquons quelques diagrammes de diffusion relatifs à différentes valeurs du paramètre de taille  $x$ .

$x = 0,2$  (Fig.III-7) soit  $2a \simeq 180 \text{ \AA}$  pour une longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0 = 4358$  :  $\delta \simeq 1,01$ . Le facteur de dissymétrie est trop faible pour que l'on puisse déterminer par cette mesure la taille de sphères de diamètre inférieur à 200 Å.

$x = 1$  (Fig.III-8) soit  $2a \simeq 900 \text{ \AA}$

Le facteur de dissymétrie  $\delta$  varie très rapidement avec le diamètre de la particule, comme le montre la fig.III-II où les valeurs de  $\delta - 1$  sont indiquées pour  $x$  variant entre 0 et 2.

$x = 2,25$  (Fig.III-9) soit  $2a = 1\ 600 \text{ \AA}$

$R_{II}$  s'annule pour  $2\theta = 180^\circ$

Pour  $x > 2,25$ , le diagramme de diffusion devient plus compliqué.

La fig.III-10 représente le diagramme correspondant à  $x = 2,7$  (soit  $2a = 2450 \text{ \AA}$ )

Il résulte de cette discussion que le diagramme de diffusion permet, dans le cadre de l'approximation de Rayleigh-Gans d'obtenir des renseignements précis sur la taille des particules sphériques dans la mesure où leur diamètre est supérieur à  $500 \text{ \AA}$ .

III - D - Forme des diagrammes de diffusion fournis par une sphère homogène et isotrope d'indice relatif quelconque.

Il est nécessaire d'appliquer la théorie de Mie dont les lignes principales sont développées dans l'annexe. II.

La liste de tous les calculs numériques effectués jusqu'en 1957 est indiquée par Van de Hulst (22).

Ceux-ci ont été complétés récemment par Heller et Pangonis (23) et Kerker et Matijevic (24).

Nous avons utilisé ces résultats pour tracer une série de diagrammes de diffusion correspondant à diverses valeurs de l'indice relatif de réfraction  $m$  et du facteur de taille  $x$ . Les diagrammes de diffusion les plus typiques sont représentés sur les fig. III-12 à III-24.

Examinons les propriétés des diverses grandeurs qui les caractérisent.

Facteurs de dissymétrie.

Nous avons représenté les variations de l'expression  $\delta - 1$  en fonction de  $x$  pour diverses valeurs de  $m$  (fig. III-25.).

Pour  $0 < x < 1,5$

Le facteur de dissymétrie est petit et sa mesure ne permet pas de déterminer la taille des particules avec une grande précision.

Pour  $0,5 < x < 1,3$

Le facteur de dissymétrie dépend beaucoup du rayon et relativement peu de l'indice de réfraction. Il fournit avec une assez bonne précision la taille de la particule.

Pour  $x > 1,3$

Le facteur de dissymétrie dépend fortement à la fois du rayon de la particule et de l'indice de réfraction. La mesure du facteur de dissymétrie ne permet que de déterminer un ensemble de couples de valeurs  $(m, x)$  convenables.

Facteur de dépolarisation à  $90^\circ$

C'est le rapport 
$$P = \frac{R_{II}}{R_{II}} \quad (2 \theta = 90^\circ)$$

Dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans, on a toujours  $P = 0$ .

Dans le cas général, pour un indice relatif  $m$  donné, il apparaît un facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  mesurable lorsque  $x$  est supérieur ou égal à une valeur  $x_0$ , d'autant plus faible que  $m$  est plus grand.

Les fig.III-26 et III-27 représentent, pour un indice de réfraction relatif  $m = 1,05$  les variations du facteur de dépolarisation en fonction de  $x$ .

La connaissance du facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  jointe à celle du facteur de dissymétrie permet, en principe de déterminer le couple  $(m, x)$  correct qui caractérise une particule sphérique.

### III - B - Diffusion de la lumière par un cylindre homogène et isotrope dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans.

Notations : (fig. III-28)

$\vec{n}$  est le vecteur unitaire porté par l'axe du cylindre.

$\vec{b}$  est le vecteur unitaire de la bissectrice extérieure de l'angle de diffusion.

$$\hat{\beta} = \vec{b}, \vec{n}$$

est l'angle que fait  $\vec{n}$  avec le plan de diffusion.

#### Rapports de Rayleigh

Plaçons nous dans le cas d'un cylindre circulaire de rayon  $a$  et de longueur  $l$ .

On montre que le facteur de forme de ce cylindre est :

$$\mathcal{F}_s = \Delta n W F(u) E(v) \\ \text{avec } W = \pi a^2 l$$

$$(II) \quad u = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \beta$$

$$u = 2x \sin \theta \sin \beta \quad \text{avec } x = \frac{2\pi a}{\lambda}$$

$$F(u) = \frac{2}{u} J_1(u) \quad \text{où } J_1(u) \text{ est la fonction de Bessel d'ordre I}$$

$$v = \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta \cos \beta$$

$$E(v) = \frac{\sin v}{v}$$

Les fonctions  $F(u)$  et  $E(v)$  sont représentées fig. III-29 et III-30.

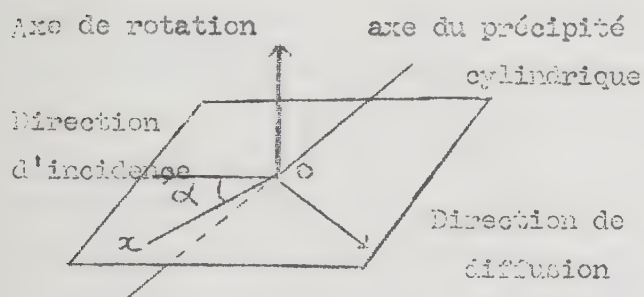
Les rapports de Rayleigh s'écrivent donc :

$$R_{II} = \frac{2\pi^2 W^2}{\lambda^4} (1-1)^2 \left[ F(u) E(v) \right]^2$$

$$R_{II} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

Les rapports de Rayleigh d'un cylindre dépendent évidemment de deux facteurs : l'angle de diffusion  $2\theta$  et la position du cylindre par rapport aux faisceaux incident et diffusé.

Nous serons amenés par la suite à fixer un angle de diffusion  $2\theta$  et faire tourner autour d'un axe perpendiculaire au plan de diffusion un cristal ayant la forme d'un cylindre à l'intérieur duquel se trouvent des précipités cylindriques.



Nous appelons  $\alpha$  l'angle que fait la direction du faisceau incident avec une direction  $ox$  liée au cristal et parallèle au plan de diffusion.  
(Fig. III-31)

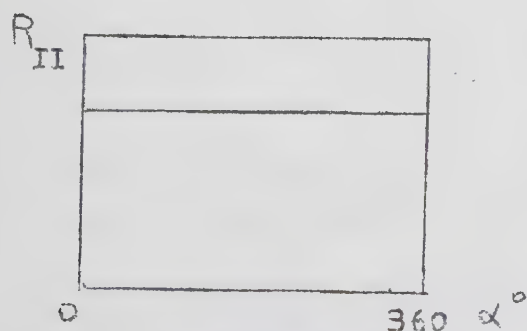
Fig. III-31

Deux cas peuvent se présenter :

a) L'axe du précipité cylindrique est perpendiculaire au plan de diffusion

On a alors :  $\beta = \frac{\pi}{2}$   
d'où  $v = 0$   
et  $E(v) = 1$

$$R_{II} = \frac{2\pi^2 w^2}{\lambda^4} (m-1)^2 \left[ F(2x \sin \theta) \right]^2$$



Pour un angle de diffusion donné,  $R_{II}$  ne dépend pas de l'orientation du cylindre autour de son axe.

Fig. III-32

Variation du rapport de Rayleigh en fonction de  $\alpha$  lorsque l'axe du précipité cylindrique est normal au plan de diffusion.

b) L'axe du précipité cylindrique n'est pas perpendiculaire au plan de diffusion.

Supposons d'abord que le rayon du cylindre est très petit :

$$u \rightarrow 0 \quad F(u) \simeq 1$$

Le rapport de Rayleigh  $R_{II}$  s'écrit alors :

$$R_{II} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} W^2 (u-1)^2 [E(v)]^2$$

$R_{II}$  passe par un maximum assez aigu pour  $v=0$ , c'est-à-dire  $\beta = \pi/2$

L'axe du cylindre se trouve alors dans un plan perpendiculaire à la bissectrice extérieure de l'angle de diffusion (Fig. III-28).

Si ce plan constituait un miroir, le rayon incident fournirait un rayon réfléchi qui coïnciderait avec la direction du faisceau diffusé. C'est la raison pour laquelle nous dirons que le rapport de Rayleigh est maximum lorsque le cylindre se trouve en position de réflexion.

Lorsque le cylindre effectue un tour complet autour de l'axe du cristal, il apparaît deux maximums à  $180^\circ$  l'un et l'autre (Fig. III-32)

On peut caractériser chaque maximum par sa largeur à mi-hauteur, c'est-à-dire l'angle  $\xi$  dont il faut faire tourner le cylindre à partir de la position pour laquelle le rapport de Rayleigh est maximum afin que celui-ci prenne la valeur  $R_{max}$ .

2

Ceci est réalisé lorsque  $E(v)^2 = 0,5$  soit  $v = 1,4$

On a alors :

$$(13) \quad \sin \xi = \frac{1,4}{\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta \cos \gamma}$$

Lorsque le rayon du cylindre n'est plus négligeable par rapport à sa longueur, on peut mettre en évidence un angle  $\beta$  pour lequel le rapport de Rayleigh est maximum.

La valeur de  $\beta$  dépend de la longueur du cylindre. Les résultats sont indiqués fig. III-33. Dès que la longueur du cylindre devient grande par rapport à son rayon, on constate que  $R_{II}$  est maximum lorsque  $\beta = \pi/2$ . La condition de réflexion est alors réalisée : nous admettrons toujours, par la suite qu'il en est ainsi.

#### Diagrammes de diffusion :

Nous conviendrons d'appeler diagramme de diffusion les courbes représentant les variations, en fonction du cosinus de l'angle de diffusion, des rapports de Rayleigh relatifs aux conditions de réflexion.

Lorsque les conditions de réflexion sont réalisées, les rapports de Rayleigh s'écrivent :

$$(14) \quad R_{II} = \frac{2\pi^2 W^2}{\lambda^4} (m-1)^2 \left[ F(2x \sin \theta) \right]^2$$

$$R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

Il est important de remarquer qu'ils sont indépendants de l'angle que fait l'axe du cylindre avec le plan de diffusion.

La connaissance de la fonction  $F(u)$  nous permet de tracer les diagrammes de diffusion correspondant à différentes valeurs du paramètre de taille  $x$ . (Fig. III-34 à III-37).

- Lorsque  $x$  est petit, on peut utiliser l'approximation suivante :

$$(15) \quad R_{II} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} W^2 (m-1)^2$$

$$R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

Le diagramme de diffusion est alors symétrique et le rapport de Rayleigh  $R_{II}$  est proportionnel à  $1/\lambda^4$

- Lorsque  $x$  augmente, il apparaît une dissymétrie du diagramme de diffusion que l'on caractérise par le rapport  $\delta$  :

$$\delta = \frac{R_{II} (2\theta = 45^\circ)}{R_{II} (2\theta = 135^\circ)}$$

$$\delta = \left[ \frac{F(2\pi \sin 22^\circ 30')}{F(2\pi \sin 67^\circ 30')} \right]^2$$

Nous avons indiqué fig. 38 les variations de  $\delta - 1$  en fonction de  $x$  lorsque  $x$  varie de 0 à 2.

- Lorsque  $x = 0,2$  (ce qui correspond, en lumière incidente de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0 = 4550 \text{ \AA}$  à un rayon  $a = 90 \text{ \AA}$ ), le facteur de dissymétrie  $\delta$  est très proche de 1.

Il augmente rapidement lorsque  $x$  croît.

- Pour  $x = 1,9$  (ce qui correspond à un rayon  $a = 850 \text{ \AA}$ ),  $R_{II}$  s'annule lorsque  $2\theta = 180^\circ$ .

- Pour des valeurs supérieures à 1,9 le diagramme de diffusion présente une succession de maxima et de minima de  $R_{II}$  et  $R_{II}$ .

III - F - Forme des diagrammes de diffusion fournis par un cylindre homogène et isotrope d'indice relatif quelconque dont l'axe est normal au plan de diffusion.

Les résultats du calcul rigoureux sont indiqués en annexe.

- Lorsque  $x$  est petit, on peut utiliser l'expression approchée suivante :

$$(16) \quad R_{II} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} W^2 (m^2 - 1)^2$$

$$R_{ii} = \frac{2\pi W^2}{\lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \cos^2 2\theta$$

Le diagramme de diffusion ainsi obtenu est symétrique et le rapport de Rayleigh  $R_{II}$  est proportionnel à  $1/\lambda^4$ .

R

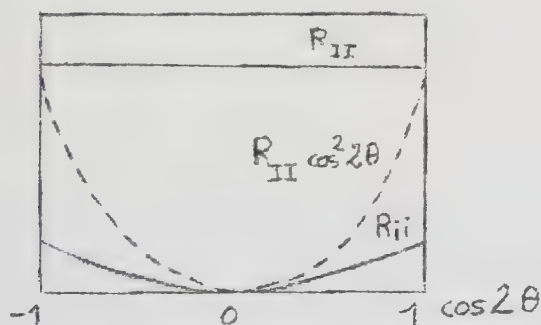


Fig. III-39

(17)

Il faut remarquer que la composante  $R_{ii}$  d'un tel diagramme diffère notablement de celle que l'on obtiendrait si les conditions de la théorie de Rayleigh-Gans étaient vérifiées (Fig. III-39).

$$\frac{R_{ii}}{R_{II} \cos^2 2\theta} = \left( \frac{2}{m^2 + 1} \right)^2$$

- lorsque  $x$  est plus grand; il faut utiliser les résultats du calcul rigoureux de l'onde diffusée.

Les résultats numériques dont nous disposons sont ceux de Farone, Kerker et Matijević (25), relatifs à des particules d'indice  $m$  compris entre 1,47 et 1,60.

Nous avons indiqué quelques diagrammes de diffusion caractéristiques des cylindres d'indice relatif  $m = 1,47$ . (Fig. III-40 à III-43)

### Facteurs de dissymétrie :

- Pour  $x = 0,2$  (ce qui correspond à un rayon  $a = 100 \text{ \AA}$  lorsque la lumière incidente a la longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$ ), le facteur de dissymétrie est encore très faible :  $\delta = 1,03$

- il augmente rapidement lorsque  $x$  augmente.

Nous avons représenté fig. III-44, les courbes indiquant les variations de la quantité  $\delta - 1$  en fonction de  $x$  pour différentes valeurs de  $m$ .

- Pour  $x < 0,6$  (rayon du cylindre  $a < 270 \text{ \AA}$ ), la mesure de  $\delta$  ne permet pas de déterminer la valeur du paramètre de taille  $x$ .

- Pour  $0,6 < x < 1,4$  (rayon du cylindre  $270 < a < 630 \text{ \AA}$ ) le facteur de dissymétrie dépend assez peu de l'indice relatif  $m$ . Sa mesure permet de déterminer  $x$  avec une assez bonne précision.

- Pour  $x > 1,4$  (rayon du cylindre  $a > 630 \text{ \AA}$ ) le facteur de dissymétrie dépend beaucoup à la fois de  $x$  et de  $m$ .

A chaque valeur de  $\delta$  correspond un ensemble de couples de valeurs ( $m, x$ ).

### Facteur de dépolarisation à $90^\circ$

Les courbes fig. III-45 représentent les variations du facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  pour différentes valeurs de l'indice relatif. La connaissance simultanée du facteur de dissymétrie et du facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  permet, en principe, de déterminer à la fois l'indice de réfraction et le rayon d'une particule cylindrique.

### III - C - Diffusion de la lumière par une particule hétérogène.

Particule constituée par une sphère d'indice  $n_2$  entourée d'une coquille dont l'indice varie avec la distance au centre de la sphère.

Le calcul complet du flux lumineux diffusé par une sphère d'indice  $n_2$  entourée d'une coquille d'indice variable  $n_3$  a été effectué par Kerker, Kauffman et Farone -(19)

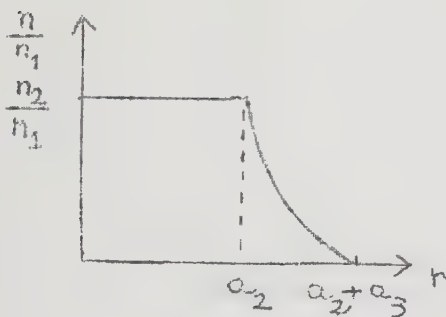


Fig. III-46

Variation de l'indice en fonction de la distance au centre de la sphère.

Les valeurs de l'indice en fonction de la distance au centre de la sphère sont indiquées Fig. III-46 :

$$\text{Pour } r < a_2 \quad n = n_2$$

$$a_2 < r < (a_2 + a_3) \quad n = n_3 = A r^m$$

$$r > a_2 + a_3 \quad n = n_1$$

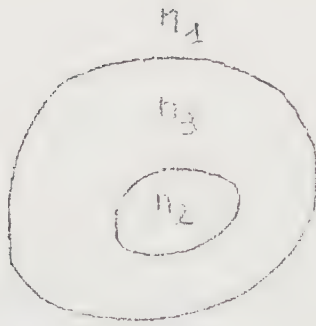
Le résultat est que tout se passe comme si la sphère d'indice  $n_2$  était entourée par une coquille sphérique homogène d'indice  $n_3$  compris entre  $n_2$  et  $n_1$ .

Nous nous bornerons donc à l'étude de ce cas particulier.

Particule dont la partie centrale d'indice  $n_2$ , est entourée d'une coquille d'indice  $n_3$  (Fig. III-47)

Nous supposons que les conditions de la théorie de Rayleigh-Gans sont vérifiées. Il faut calculer le facteur de forme  $\mathcal{F}_s$  (relation 3 p. 10) :

$$\mathcal{F}_s = \int_V \Delta n \exp(-i \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$



Soit  $V_2$  le volume de la partie centrale d'indice  $n_2$  et  $V_3$  le volume de la coquille d'indice  $n_3$ .  
L'indice du milieu extérieur est  $n_1$ .

Fig. III-47

$$n_2 = n_1 + \Delta n_2$$

$$n_3 = n_1 + \Delta n_3$$

$$V = V_2 + V_3$$

$\vec{F}_s$   
 $\vec{F}_s$

peut s'écrire :

$$= \int_{V_2} \Delta n_2 \exp(-j \vec{s} \cdot \vec{r}) d\tau + \int_{V_3} \Delta n_3 \exp(-j \vec{s} \cdot \vec{r}) d\tau$$

Soit :

$$(18) \quad \vec{F}(s) = (\Delta n_2 - \Delta n_3) \int_{V_2} \exp(-j \vec{s} \cdot \vec{r}) d\tau + \Delta n_3 \int_V \exp(-j \vec{s} \cdot \vec{r}) d\tau$$

a) Les volumes  $V_2$  et  $V_3$  sont limités par des sphères de rayon  $a_2$  et  $a_2 + a_3$  (fig. III-48)

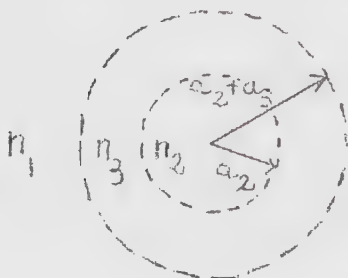


Fig. III-48

L'expression 18 donne immédiatement:

$$F_s = (\Delta n_2 - \Delta n_3) V_2 G \left( \frac{4\pi a_2}{\lambda_1} \sin \theta \right) + \Delta n_3 V G \left( \frac{4\pi (a_2 + a_3)}{\lambda_1} \sin \theta \right)$$

$$\text{où : } V_2 = \frac{4}{3} \pi a_2^3$$

$$V = \frac{4}{3} \pi (a_2 + a_3)^3$$

D'où les rapports de Rayleigh :

(19)

$$R_{II} = N \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4} \left[ (\Delta n_2 - \Delta n_3) V_2 G \left( \frac{4\pi a_2}{\lambda_1} \sin \theta \right) + \Delta n_3 V G \left( \frac{4\pi (a_2 + a_3)}{\lambda_1} \sin \theta \right) \right]^2$$

$$R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

La figure III-49 représente la composante II du diagramme de diffusion d'une particule constituée d'un centre sphérique homogène d'indice  $n_2$  supérieur à 1 et de rayon  $a_2 = 460 \text{ \AA}$  (paramètre de taille  $x_2 = 1$ ) entouré d'une coquille sphérique d'indice relatif  $n_3$  inférieur à l'unité, d'épaisseur  $a_3 = 570 \text{ \AA}$ .

$$\frac{4\pi}{\lambda_1} (a_2 + a_3) = 2,25$$

Le diagramme ainsi obtenu est très différent de celui d'une particule sphérique homogène. Il est remarquable, en particulier, de constater que le facteur de dissymétrie du diagramme est inférieur à l'unité. Il est approximativement égal à 0,75.

De telles situations ont déjà été observées expérimentalement dans l'étude de la lumière diffusée par les verres.

b) Cas d'un cylindre de longueur l et de rayon  $a_2$  entouré d'une co-  
quille cylindrique d'épaisseur  $a_3$  (Fig. III-50).

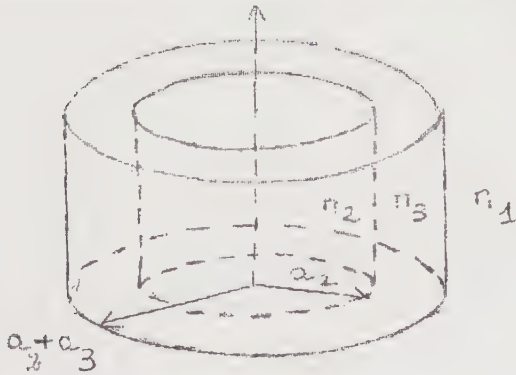


Fig. III-50

s'écrit :

$$F_d = 1 E (k_1 l \sin \theta \cos \beta) \left[ (\Delta n_2 - \Delta n_3) S_2 E_2 - \Delta n_3 (S_2 + S_3) F_3 \right]$$

$$\text{où } S_2 = \pi a_2^2$$

$$S_3 = \pi (a_2 + a_3)^2$$

$$F_2 = F (2 k_1 a_2 \sin \theta \sin \beta)$$

$$F_3 = F (2 k_1 (a_2 + a_3) \sin \theta \sin \beta)$$

Lorsque les conditions de "réflexion" sont réalisées pour l'axe du cylindre on a :

$$(20) \quad R_{III} = \frac{2\pi^2 n_1^2}{\lambda_0^4} l^2 \left[ (\Delta n_2 - \Delta n_3) S_2 F_2 + \Delta n_3 (S_2 + S_3) F_3 \right]^2$$

### III - H - Diffusion de la lumière par une particule anisotrope.

Nous n'envisagerons que le cas où la particule diffusante est un cylindre anisotrope de susceptibilité  $\bar{\chi} + [\Delta \chi]$ ,  $\bar{\chi}$  étant la susceptibilité moyenne du cristal. Nous supposerons en outre que l'ellipsoïde associé au tenseur  $[\Delta \chi]$  est de révolution autour de l'axe du cylindre.

$[\Delta \chi]$  s'écrit alors :

$$[\Delta \chi] = \begin{pmatrix} \Delta \chi_0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta \chi_0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta \chi_1 \end{pmatrix}$$

lorsqu'on le rapporte au trièdre  $O X_1 X_2 X_3$  (Fig III-51) où :

$O X_3$  est dirigé suivant l'axe du cylindre

$O X_2$  est dirigé suivant la bissectrice extérieure de l'angle de diffusion.

$O X_1$  est perpendiculaire à  $X_3$  dans le plan projetant l'axe du cylindre sur le plan de diffusion.

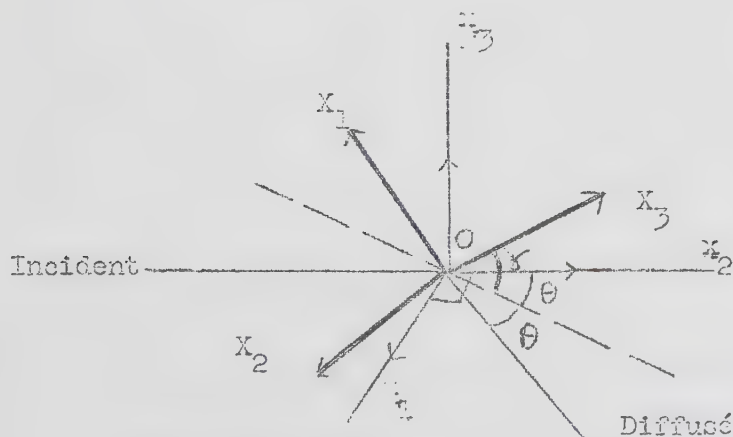


Fig. III- 51

Nous supposons les quantités  $\Delta\chi_1$  et  $\Delta\chi_0$  suffisamment petites pour que les conditions de la théorie de Rayleigh-Cans soient vérifiées.

Rapportons le tenseur  $[\Delta\chi]$  aux axes  $Ox_1$ ,  $Ox_2$  et  $Ox_3$  (Fig. III-51)

$Ox_1$  est perpendiculaire à la direction d'incidence dans le plan de diffusion  
 $Ox_2$  est dirigé suivant le faisceau incident.  
 $Ox_3$  est perpendiculaire au plan de diffusion.

Il prend la forme.

$$[\Delta\chi'] = \begin{pmatrix} \Delta\chi'_{11} & \Delta\chi'_{12} & \Delta\chi'_{13} \\ \Delta\chi'_{21} & \Delta\chi'_{22} & \Delta\chi'_{23} \\ \Delta\chi'_{31} & \Delta\chi'_{32} & \Delta\chi'_{33} \end{pmatrix}$$

Nous nous limiterons au cas où le plan projetant l'axe du cylindre sur le plan de diffusion est un plan de réflexion pour les directions d'incidence et de diffusion.

Soit  $\gamma$  l'angle fait par l'axe du cylindre avec le plan de diffusion.

On obtient :

$$\Delta\chi'_{11} = \Delta\chi_0 (\sin^2 \gamma \sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma \sin^2 \theta$$

$$\Delta\chi'_{22} = \Delta\chi_0 (\sin^2 \gamma \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma \cos^2 \theta$$

$$\Delta\chi'_{33} = \Delta\chi_0 \cos^2 \gamma + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma$$

$$\Delta\chi'_{12} = \Delta\chi'_{21} = (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0) \sin \theta \cos \theta \cos^2 \gamma$$

$$\Delta\chi'_{13} = \Delta\chi'_{31} = (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0) \sin \theta \sin \gamma \cos \gamma$$

$$\Delta\chi'_{23} = \Delta\chi'_{32} = (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0) \sin \gamma \cos \gamma \cos \theta$$

Le facteur de forme  $\mathcal{F}$  caractérisant la diffusion par une telle particule s'écrit dans ce cas :

$$\vec{F}_\lambda = \frac{1}{2\bar{n}} \int_V b_{kl} \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

$\bar{n}$  est l'indice de réfraction du cristal

$V$  est le volume de la particule.

Les indices  $k$  et  $l$  peuvent être soit  $i$  soit  $l$  suivant l'état de polarisation de la lumière du faisceau incident et du faisceau diffusé.

Précisons pour chacun des cas possibles, la signification du coefficient  $b_{kl}$  :

Sous l'action du champ  $\vec{E}_0$  de l'onde incidente, la fraction de vecteur polarisation responsable de la diffusion de la lumière est :

$$\vec{\Delta P} = \epsilon_0 [\Delta\chi] \vec{E}_0$$

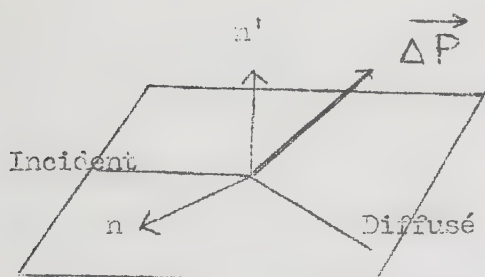


Fig. III-52.

1) lorsque l'on étudie la composante  $l$  du champ électrique de l'onde diffusée,  $b_{ll}$  représente la projection sur la normale  $\vec{n}'$  au plan de diffusion, du vecteur  $\frac{\vec{\Delta P}}{\epsilon_0}$  lorsque l'amplitude du champ  $E_0$  est égale à l'unité (Fig. III-52)

2) lorsque l'on étudie la composante  $i$  du champ électrique de l'onde diffusée,  $b_{li}$  représente la projection sur la normale  $\vec{n}'$  à la direction de diffusion située dans le plan de diffusion, du vecteur  $\frac{\vec{\Delta P}}{\epsilon_0}$  lorsque l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente est égale à l'unité.

Le calcul des 4 coefficients  $b_{kl}$  conduit aux résultats suivants :

$$b_{II} = \Delta\chi_0 \cos^2 \gamma + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma$$

(21)

$$b_{II} = b_{II} = (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0) \sin \gamma \cos \gamma \sin \theta$$

$$b_{ii} = \frac{\Delta\chi_0 - \Delta\chi_1}{2} \cos^2 \gamma + \frac{\Delta\chi_0 (1 + \sin^2 \gamma) + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma}{2} \cos 2\theta$$

Les facteurs de forme  $\mathcal{F}_\Delta$  caractérisant la particule s'écrivent :

$$\mathcal{F}_\Delta = \frac{b_{kl}}{2\bar{n}} \int_V \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

soit

$$\mathcal{F}_\Delta = \frac{b_{kl}}{2\bar{n}} V F(2\pi \sin \theta)$$

où

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad \lambda \text{ étant la longueur d'onde dans le cristal .}$$

a est le rayon du cylindre .

Les rapports de Rayleigh s'écrivent :

$$R_{kl} = \frac{\pi^2 V^2}{2 \bar{n}^4 \lambda^4} b_{kl}^2 F^2(2ka \sin \theta)$$

soit :

$$R_{II} = \frac{\pi^2 V^2}{2 \bar{n}^4 \lambda^4} (\Delta\chi_0 \cos^2 \gamma + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma) F^2(2ka \sin \theta)$$

$$R_{II} = \frac{\pi^2 V^2}{2 \bar{n}^4 \lambda^4} \left[ \frac{\Delta\chi_0 - \Delta\chi_1}{2} \cos^2 \gamma + \frac{\Delta\chi_0 (1 + \sin^2 \gamma) + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma}{2} \cos^2 2\theta \right] F^2(2ka \sin \theta)$$

$$R_{II} = R_{II} = \frac{\pi^2 V^2}{2 \bar{n}^4 \lambda^4} (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma \sin^2 \theta F^2(2ka \sin \theta)$$

Lorsque le rayon du cylindre est petit devant la longueur d'onde :

$$F(2\pi \sin \theta) = 1$$

Les expressions des rapports de Rayleigh deviennent :

$$R_{II} = \frac{\pi V^2}{2n^4 \lambda^4} (\Delta\chi_0 \cos^2 \gamma + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma)^2$$

$$R_{ii} = \frac{\pi V^2}{2n^4 \lambda^4} \left( \frac{\Delta\chi_0 - \Delta\chi_1}{2} \cos^2 \gamma + \frac{\Delta\chi_0(1+\sin^2 \gamma) + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma}{2} \cos 2\theta \right)^2$$

$$R_{ii} - R_{II} = \frac{\pi V^2}{\lambda^4 2n^4} (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2 \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma$$

Principaux caractères de la diffusion par un cylindre anisotrope de faible rayon :

-  $R_{II}$  ne dépend pas de l'angle de diffusion  $2\theta$

-  $R_{ii}$  dépend de l'angle de diffusion. Pour  $2\theta = 90^\circ$  :

$$(24) \quad R_{ii} = \frac{\pi^2 V^2}{2n^4 \lambda^4} \left( \frac{\Delta\chi_0 - \Delta\chi_1}{2} \right)^2 \cos^4 \gamma$$

On retrouve le fait que  $R_{ii} = 0$  lorsque  $\Delta\chi_0 = \Delta\chi_1$

$R_{ii}$  s'annule pour une valeur de l'angle de diffusion  $2\theta_0$  telle que :

$$(25) \quad \tan^2 \theta_0 = \frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_0 \sin^2 \gamma + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma}$$

Selon que  $\frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_1}$  est inférieur ou supérieur à 1

$2\theta_0$  est supérieur ou inférieur à  $90^\circ$

- La valeur de la composante ii de l'intensité diffusé en avant ( $2\theta = 0$ ) est indépendante de l'orientation de l'axe du cylindre par rapport au plan de diffusion :

$$\sigma_{11} (\theta = 0) = \frac{\pi^2 V^2}{2E \lambda^4} (\Delta \chi_0)^2$$

La figure III-53 représente le diagramme de diffusion d'un cylindre anisotrope dans le cas où :

$$\frac{\Delta \chi_0}{\Delta \chi_1} = 2$$

o o o o o

## CHAPITRE IV

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Diffusion de la lumière  
par un ensemble de particules

Après avoir étudié la diffusion de la lumière par une seule particule, envisageons maintenant le cas où le volume diffusant contient  $N$  particules identiques par unité de volume .

IV - A - Lumière diffusée en l'absence de corrélations -

Lorsque les différentes particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'il n'y ait pas d'interférences entre les ondes diffusées par chacune d'elles, l'intensité diffusée totale est égale à la somme des intensités diffusées par chacune d'elles .

I) Ensemble de particules sphériques :

Si  $R_I$  est le rapport de Rayleigh de la diffusion par une particule sphérique, le rapport de Rayleigh caractérisant la diffusion lorsque le nombre de sphères par unité de volume est  $N$  s'écrit :

$$(26) \quad R = N R_I$$

Dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans, (26) s'écrit :

$$R = N \frac{2 \pi^2}{\lambda^4} V^2 (m - 1)^2 G(u)^2$$

Les notations sont les mêmes que celles de la page 15 .

## 2 - Ensemble de particules cylindriques :

Nous envisagerons successivement deux cas distincts :

a) les axes cylindriques ont tous la même orientation .

Lorsqu'on néglige les corrélations, le rapport de Rayleigh s'écrit :

$$R = N R_I$$

où  $R_I$  est le rapport de Rayleigh de la diffusion par un seul cylindre .

Dans le cas de l'approximation de Rayleigh-Gans, (p.20) :

$$R = N \frac{2 \pi^2 W^2}{\lambda^4} (m - 1)^2 F(u) E(v)^2$$

Nous étudierons par la suite le flux lumineux diffusé par un cristal ayant la forme d'un cylindre d'axe perpendiculaire au plan de diffusion. Nous serons amené à supposer que ce cristal contient des précipités d'impuretés cylindriques .

Lorsque ces précipités ont tous la même orientation dans le cristal, les propriétés du flux lumineux diffusé sont celles que nous avons indiquées au paragraphe III E (p. 21 à 24). En particulier, lors d'une rotation du cristal autour de son axe, pour un angle de diffusion  $2\theta$  donné, il apparaît deux maximums de diffusion à  $180^\circ$  l'un de l'autre (fig. III - 32b) .

b) les particules cylindriques sont orientées au hasard .

Le rapport de Rayleigh s'écrit alors :

$$R = N \langle R_I \rangle$$

$\langle R_I \rangle$  représente la moyenne des rapports de Rayleigh calculés pour toutes les orientations possibles d'une particule .

Dans le cas du cristal envisagé plus haut, le rapport de Rayleigh lorsque les précipités sont orientés au hasard dans le cristal, ne dépend pas pour un angle de diffusion  $2\theta$  donné de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident.

Dans le cas où l'approximation de Rayleigh-Gans est valable, le rapport de Rayleigh s'écrit :

$$R = N \frac{2 \pi^2 W^2}{\lambda^4} (m - 1)^2 \left\langle [F(u) E(v)]^2 \right\rangle$$

Deux cas simples ont été envisagés (22) :

b<sub>I</sub>) Cylindres de rayon a et de longueur l faible vis à vis de la longueur d'onde : (disques plats)

On a alors :  $V \approx 0$   $E(v) \approx 1$

$$\left\langle [F(u) E(v)]^2 \right\rangle = \left\langle F(2x \sin \theta)^2 \right\rangle$$

Le calcul conduit à :

$$\left\langle F^2(2x \sin \theta) \right\rangle = \frac{2}{(2x \sin \theta)^2} \left[ 1 - F(4x \sin \theta) \right]$$

Il en résulte un facteur de dissymétrie à  $45^\circ$

$$\delta = \left( \frac{2x \sin \frac{135^\circ}{2}}{2x \sin \frac{45^\circ}{2}} \right)^2 \frac{I - F \left( 4x \sin \frac{45^\circ}{2} \right)}{I - F \left( 4x \sin \frac{135^\circ}{2} \right)}$$

Nous vous indiquons figure IV a la courbe représentant les variations de  $\delta \cdot I$  en fonction de  $x$ .

La figure IV b représente le diagramme de diffusion relatif à un ensemble de particules de paramètre de taille  $x = 1,7$  (soit un rayon  $a = 770 \text{ Å}$  en lumière incidente de longueur d'onde  $\lambda_0 = 4358 \text{ Å}$ ).

$b_2$  - Cylindres de longueur  $l$  et de rayon  $a$  petit par rapport à la longueur d'onde -

Dans ce cas :  $u \approx 0$   $F(u) \approx I$

$$\langle [F(u) E(v)]^2 \rangle = \langle E^2(v) \rangle$$

Le calcul conduit à :

$$\langle E(v)^2 \rangle = \frac{I}{z} \int_0^{2z} \frac{\sin W}{W} dW - \left( \frac{\sin Z}{Z} \right)^2$$

$$\text{où } z = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

On pose habituellement :

$$\int_0^{2z} \frac{\sin w}{w} dw = \text{Si}(z)$$

$$\text{d'autre part : } \left( \frac{\sin z}{z} \right)^2 = E^2(z)$$

d'où :

$$\langle E(v)^2 \rangle = \frac{I}{z} \text{Si}(2z) - E^2(z)$$

Il en résulte un facteur de dissymétrie à  $45^\circ$  qui s'écrit :

$$\delta = \frac{\frac{I}{\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{45^\circ}{2}} \text{Si} \left( \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{45^\circ}{2} \right) - E^2 \left( \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{45^\circ}{2} \right)}{\frac{I}{\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{135^\circ}{2}} \text{Si} \left( \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{135^\circ}{2} \right) - E^2 \left( \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{135^\circ}{2} \right)}$$

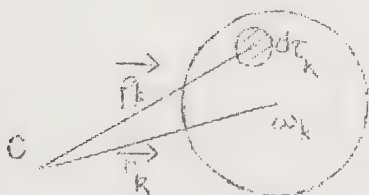
Nous indiquons figure IV -C la variation de  $\delta - I$  en fonction de  $\frac{2\pi l}{\lambda}$  obtenue à partir de cette expression .

#### IV - B - Influence des corrélations entre les particules

Certains résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer qu'en admettant l'existence d'interférences entre les ondes diffusées par les différentes particules.

1) Ensemble de particules sphériques de rayon  $a$  et d'indices  $\bar{n} + \Delta n$ .

Nous supposons que les conditions de Rayleigh-Gans sont vérifiées.



La position du centre de la particule  $k$  est repérée par le vecteur  $\overrightarrow{O\omega_k} = \overrightarrow{r_k}$  ayant pour origine un point  $O$  quelconque. (Fig. IV-1).

Fig. IV-1.

L'amplitude de l'onde diffusée par le volume unité s'écrit : (3- p.10)

$$|\vec{E}| = \frac{2\pi \bar{n} A \sin \gamma}{\lambda_0^2 d} \sum_{k=1}^N \Delta n \int_{V_k} \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}_k) d\tau_k$$

où  $V_k$  représente le volume de la  $k^{\text{ième}}$  sphère et  $N$  le nombre de sphères par unité de volume.

$$|\vec{E}| = \frac{2\pi \bar{n} A \sin \gamma}{\lambda_0^2 d} \sum_{k=1}^N \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}_k) \int_{V_k} \Delta n \exp(-j \vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_k)) d\tau_k$$

$\int_{V_k} \Delta n \exp(-j \vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_k)) d\tau_k$  est précisément le facteur de forme  $\mathcal{F}_S$  d'une sphère de rayon  $a$ .

L'expression générale du rapport de Rayleigh  $R_c$ , lorsque l'on tient compte des corrélations est :

$$R_c = \frac{2 \pi^2 \bar{n}^2}{\lambda_0^4} \left| f_s \right|^2 \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{h=1}^N \exp - j \vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_h) \right\rangle$$

Soit,

$$R_c = \frac{R}{N} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{h=1}^N \exp - j \vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_h) \right\rangle$$

où R est le rapport de Rayleigh que l'on calculerait en ne tenant pas compte des corrélations entre les particules sphériques.

Lorsque la concentration en particules diffusantes est assez faible pour que le volume occupé par N sphères soit très petit devant l'unité, Debye (26) a montré que :

$$R_c = R \left[ 1 - N V' G(2u) \right]$$

$$\text{où : } V' = \frac{4}{3} \pi (2a)^3$$

$$2u = \frac{8 \pi a}{\lambda} \sin \theta = 4 x \sin \theta$$

$$\text{et } G(2u) = \frac{\sin 2u - 2u \cos 2u}{\frac{1}{3} (2u)^3}$$

On peut admettre la validité de cette approximation lorsque la condition  $N V' \ll 1$  c'est-à-dire  $N V \ll \frac{1}{8}$  est réalisée.

### Conséquences :

Le facteur de dissymétrie pour  $2 \theta = 45^\circ$  du diagramme de diffusion d'un ensemble de particules sphériques s'écrit :

$$\Delta = \delta \frac{1 - N V' G(4\pi \sin 22^\circ 30')}{1 - N V' G(4\pi \sin 67^\circ 30')}$$

où  $\delta$  est le facteur de dissymétrie à  $45^\circ$  que l'on calculerait en négligeant les corrélations.

Les courbes fournissant les facteurs de dissymétrie en fonction de  $x$  sont comprises - dans les conditions approximatives où nous nous sommes placés - entre les courbes 1 et 2 représentées figure III-55.

Les fig. IV-2, IV-3, IV-4, représentent les composantes II de certains diagrammes de diffusion relatifs à des particules sphériques pour  $N V' = 0$ ,  $N V' = 0,5$  et  $N V' = 1$ .

### 2) Ensemble de particules cylindriques de rayon a, de longueur l et d'indice relatif voisin de l'unité.

Lorsque les conditions de la théorie de Rayleigh-Gans sont vérifiées, le calcul de Debye se transpose immédiatement au cas d'un ensemble de particules cylindriques d'axes parallèles entre eux.

Lorsque les conditions de réflexion sont réalisées, le rapport de Rayleigh s'écrit :

$$(20) R_c = R \left[ 1 - N W' F(2u) \right]$$

$W'$  est le volume d'un cylindre de rayon  $2a$  et de longueur  $2l$ .

$$2u = 2x \sin \theta = \frac{8\pi a}{\lambda} \sin \theta$$

$F(2u)$  est la fonction définie p. 20.

$R$  est le rapport de Rayleigh que l'on calculerait en ne tenant pas compte des corrélations.

Le facteur de dissymétrie pour  $2\theta = 45^\circ$  caractérisant le diagramme de diffusion d'un ensemble de cylindres de paramètre de taille  $x$  s'écrit :

$$\Delta = \delta \frac{1 - N W' F(2x \sin 22^\circ 30')}{1 - N W' F(2x \sin 67^\circ 30')}$$

$\delta$  est le facteur de dissymétrie du diagramme que l'on calculerait en négligeant les corrélations.

La figure IV-5. indique les variations de  $\Delta$  en fonction de  $x$  pour  $NW' = 0$  et  $NW' = 1$ .

Nous avons indiqué fig. IV-6 un diagramme de diffusion relatif à un ensemble de particules cylindriques de paramètre de taille  $x = 1$  ( rayon  $a = 450 \text{ \AA}$  en lumière de longueur d'onde incidente  $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$  ).

### 3) Ensemble de particules cylindriques isotropes et de particules cylindriques anisotropes.

Supposons que deux types d'éléments diffusants interviennent simultanément :

$N_1$  cylindres homogènes de rayon  $a_1$ , de hauteur  $l_1$  et d'indice  $\bar{n} + \Delta n_1$ .

$N_2$  cylindres anisotropes de rayon  $a_2$  et de hauteur  $l_2$  caractérisés par les susceptibilités  $\overline{\chi} + \Delta\chi_1$  dans la direction de l'axe et  $\overline{\chi} + \Delta\chi_0$  dans un plan perpendiculaire à l'axe (p. 31 ).

L'amplitude  $|E|$  du champ de l'onde diffusée par unité de volume s'écrit :

$$|E| = |E_1| + |E_2|$$

où  $|E_1|$  et  $|E_2|$  sont les amplitudes des champs des ondes que diffuseraient chacun des ensembles de particules s'ils étaient indépendants .

$$|E_1| = \frac{2\pi \overline{n} A}{\lambda_0^2 d} \sin \gamma \mathcal{F}_{1\Delta} \sum_{k=1}^{N_1} \exp (-j \vec{S} \cdot \vec{r}_k)$$

$$|E_2| = \frac{\pi}{\lambda_0^2 c} \frac{1}{N_2} \mathcal{F}_{2\Delta} \sum_{m=1}^{N_2} \exp (-j \vec{S} \cdot \vec{r}_m)$$

$\mathcal{F}_{1\Delta}$  et  $\mathcal{F}_{2\Delta}$  sont les facteurs de formes relatifs respectivement aux cylindres isotropes et aux cylindres anisotropes.

(les  $\vec{r}_j$  sont les vecteurs joignant l'origine O arbitraire au centre  $\omega_j$  d'une particule quelconque.)

On en déduit l'expression du rapport de Rayleigh  $R_c$

$$(29) R_c = R_{1c} + R_{2c} - R_{3c}$$

$R_{1c}$  et  $R_{2c}$  sont les rapports de Rayleigh que l'on calculerait respectivement pour l'ensemble des particules isotropes et l'ensemble des particules anisotropes supposés indépendants.

$$R_3 = \sqrt{\frac{R_1}{N_1} \frac{R_2}{N_2}} \left\langle \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{m=1}^{N_2} \exp - j \vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_m) \right. \\ \left. + \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{m=1}^{N_2} \exp - j \vec{S} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_k) \right\rangle$$

$R_1$  et  $R_2$  sont les rapports de Rayleigh que l'on calculerait en négligeant les corrélations entre les ondes diffusées par les différentes particules pour l'ensemble des particules isotropes et l'ensemble des particules anisotropes pris séparément.

$$\left\langle \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{m=1}^{N_2} \exp - j \vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_m) \right\rangle = N_1 N_2 \left\langle \exp - j \vec{S} \cdot \vec{r}_{km} \right\rangle$$

où  $\vec{r}_{km} = \vec{r}_k - \vec{r}_m$

La position de la particule  $k$  étant fixée, on suppose que le centre de la particule  $m$  peut occuper dans le volume unité  $V$  toutes les positions à l'exception des points intérieurs du volume  $V'_{km}$  déterminé par les caractéristiques des 2 particules.

$$\left\langle \exp - j \vec{S} \cdot \vec{r}_{km} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V-V'_{km}} \exp (-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

Lorsque les axes de tous les cylindres sont parallèles entre eux, le volume  $V_{km}$  est un cylindre de rayon  $a_1 + a_2$  et de hauteur  $l_1 + l_2$  et l'on trouve :

$$(30) \quad R_2 = -2 \sqrt{R_1 - l_2} \sqrt{R_1 R_2} v' F(u_{12})$$

$$\text{où } v' = \pi (a_1 + a_2)^{\frac{c}{2}} (l_1 + l_2)$$

$$\text{et } u_{12} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta (a_1 + a_2)$$

F(u) est la fonction définie p. 30.

o o O o o

## CHAPITRE V

-:-:-:-:-

|                           |
|---------------------------|
| Techniques expérimentales |
|---------------------------|

V - A - Origine des cristaux étudiés:

Tous les cristaux de chlorure de sodium et de chlorure de potassium que nous avons utilisés sont des cristaux synthétiques. La plupart d'entre eux ont été obtenus au laboratoire.

Plusieurs techniques de fabrication ont été employées; rappelons les brièvement.

I) Méthode de Kyropoulos ( Fig. V-1 ) .

Le produit de départ - chlorure de sodium pur ou additionné d'une impureté connue - maintenu en fusion, se trouve au contact d'un germe cristallin placé à l'extrémité d'une tige refroidie par un courant d'eau. Le germe est animé d'un mouvement de rotation et de translation vers le haut. Le monocristal obtenu a la forme d'un cylindre dont les dimensions habituelles sont de 3 à 5 centimètres de diamètre et d'une dizaine de centimètres de hauteur.

2) Méthode de Bridgman ( Fig. V-2 ).

Le produit de départ - chlorure de sodium ou de potassium purifié auquel on ajoute éventuellement une impureté - est mis dans un tube chauffé sous vide puis scellé après introduction du chlore. Le tube est ensuite introduit dans un four présentant un gradient de température. On déplace très lentement le tube du haut du four, où la température est légèrement supérieure à la température de fusion, vers le bas du four où la température est inférieure à la température de fusion. Il se forme un monocristal que l'on refroidit rapidement.

Les blocs ainsi obtenus sont des cylindres de 3 centimètres environ de diamètre et d'une dizaine de centimètres de hauteur.

Les cristaux obtenus ne sont pas toujours exempts de bulles et nous avons éliminé les parties qui en contenaient.

## V - B - Etude des figures de corrosion fournies par les cristaux obtenus.

L'attaque des surfaces cristallines, dans le but de révéler les points d'émergence des lignes de dislocation a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux, qu'il s'agisse des halogénures alcalins, ou de cristaux de type différent.

Les produits utilisés sont des solvants du cristal, qui seuls ou en présence d'une impureté attaquent plus vite les points d'émergence des lignes de dislocation que le reste de la surface. En ce qui concerne le chlorure de sodium, l'alcool méthylique (27) et l'acide acétique (28) ont été utilisés. Certains auteurs préconisent l'emploi de retardateurs de dissolution qui permettent de mieux contrôler la vitesse de formation des figures de corrosion : par exemple addition de chlorure ferrique à l'acide acétique (29) ou de chlorure mercurique à l'alcool méthylique (30).

Pour obtenir des figures de corrosion suffisamment nettes, il est nécessaire d'avoir une surface propre et plane. Les meilleurs résultats sont obtenus sur un plan de clivage.

Il est cependant possible d'étudier d'autres plans (31) ; un polissage soigneux de la surface est alors nécessaire.

Nous avons utilisé comme agent de corrosion le mélange suivant : acide acétique et chlorure ferrique (4g/l). La surface clivée est attaquée une minute environ. Il faut placer la face à étudier en regard du fond du récipient contenant la solution. Celle-ci est soumise à une agitation continue et régulière. Le cristal est ensuite lavé à l'acétone et séché à l'air.

### Figures de corrosion dans un plan (100)

Lorsque la surface du cristal est suffisamment plane et propre, on obtient des figures de corrosion qui se présentent sous la forme d'une pyramide dont la base est située à la surface du cristal, et le sommet à l'intérieur.

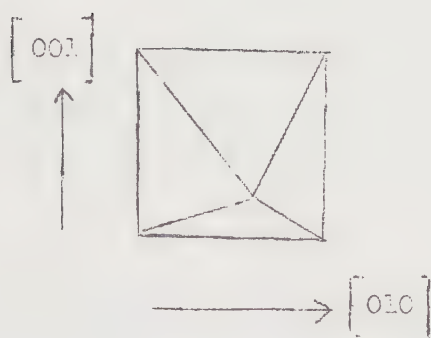


Fig. V - 3

Lorsqu'il s'agit d'un plan (100), la base de la pyramide est un carré et ses côtés sont parallèles aux axes quaternaires (Fig.V-3).

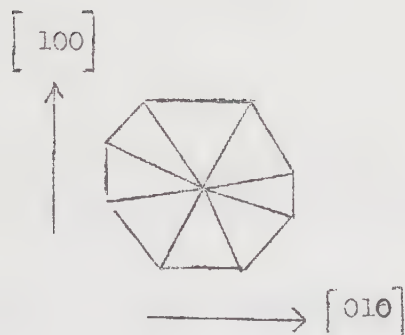
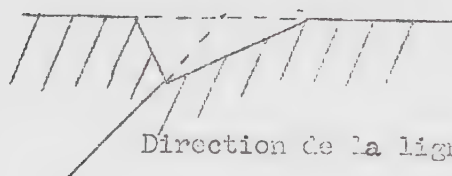


Fig. V - 4

Les directions  $\langle 110 \rangle$  peuvent apparaître dans certains cas, par exemple lorsque l'on ajoute des ions  $\text{Cd}^{++}$  au liquide de corrosion (Fig.V-4).

La direction de la ligne de dislocation au voisinage de la surface est celle de la ligne qui joint le sommet de la pyramide au centre de la base (27) (Fig.V-5).



Direction de la ligne de dislocation.

Fig. V - 5

On rencontre fréquemment des dislocations à fond plat. Il peut s'agir de la trace d'une dislocation qui s'est déplacée sous l'effet d'une contrainte mécanique.

Ce peut être également la trace d'un précipité d'impuretés.

Influence du clivage.

Nous avons utilisé un cristal de forme parallélépipédique représenté figure V-6.

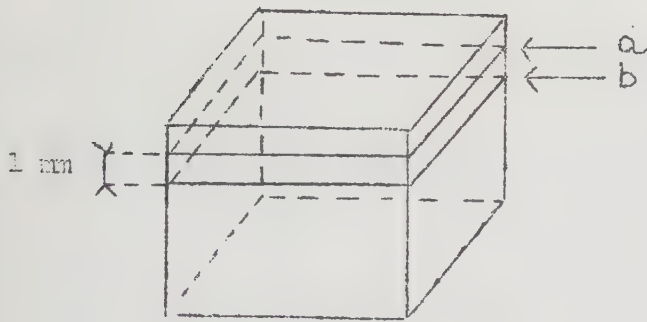


Fig. V - 6

Un premier clivage en a nous permet d'obtenir les figures de corrosion du cliché V-7-A.

La photo V-7-B est celle de la face correspondante telle qu'on l'obtient après un clivage supplémentaire du barreau en b. Les différences que l'on remarque entre les deux clichés montrent qu'il convient d'être prudent dans l'interprétation des résultats d'une expérience de corrosion.

## V - C - Observation ultramicroscopique

Cette méthode d'observation maintenant classique, consiste à éclairer le cristal à l'aide d'un faisceau lumineux de faible épaisseur. On observe la lumière diffusée à angle droit par les imperfections du cristal.

### 1) Principe du montage :

Le principe du montage mis au point par L. Taurel (32) est indiqué figure-V-8.

La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure haute pression OSRAM HBO 200. On forme par l'intermédiaire de la lentille  $L_1$  l'image de la source sur la fente  $F_1$  de largeur variable. L'image de la fente formée par la lentille  $L_2$  à l'intérieur du cristal coïncide avec le prolongement de l'axe du microscope normal au faisceau incident.

Le grossissement de l'objectif du microscope a été limité par la nécessité d'avoir une distance frontale suffisamment grande pour pouvoir explorer des cristaux relativement épais. Nous avons utilisé les 3 objectifs suivants :

|                           |   |     |    |    |
|---------------------------|---|-----|----|----|
| Grossissement             | : | 2,5 | 10 | 20 |
| Distance frontale<br>(mm) | : | 25  | 18 | 6  |

### 2) Observation à température ordinaire.

#### Préparation de l'échantillon :

Afin d'éliminer au maximum toutes les causes de déformation de l'image, il faut obtenir une surface cristalline aussi plane que possible.

Un polissage soigneux de l'échantillon est donc nécessaire. Lorsqu'il est possible de cliver la surface, il convient d'éliminer par polissage les marches de clivage généralement présentes sur la surface.

On immerge le cristal dans un liquide d'indice voisin, soit le benzène dont l'indice est très proche de ceux du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, soit une huile de paraffine qui présente l'avantage d'être très peu volatile.

#### Elimination de la lumière parasite :

La lumière parasite provient des réflexions du faisceau incident sur les parois du cristal, ou du récipient qui le contient. Afin de les éliminer au maximum, nous avons veillé à ce que le faisceau incident soit normal à la surface du cristal et aux faces de la cuve. Nous avons placé des verres absorbants dans le prolongement du faisceau incident et de l'axe du microscope (Fig.V-9).

#### Dispositifs permettant l'examen d'échantillons cylindriques :

Deux dispositifs annexes permettent l'observation d'échantillons cylindriques lors d'une rotation autour de leur axe.

L'axe de l'échantillon peut être dirigé suivant l'axe du microscope (Fig.V-10) ou suivant la normale au plan défini par le faisceau incident et l'axe du microscope.

### 3) Observation en fonction de la température :

L'échantillon est placé dans un four dont le schéma est indiqué Fig.V-11.

La stabilité de la température est assurée par un dispositif à relais commandé par un ensemble thermocouple - pyrectron.

Le four a été étalonné à l'aide d'un second thermo-couple placé, lors d'une expérience préliminaire à l'intérieur d'un cristal de même nature et de mêmes dimensions que ceux que nous désirions étudier.

- Lorsque le cristal doit être chauffé à une température assez élevée, il n'est plus possible d'utiliser un liquide d'immersion et il peut arriver que le cristal se détériore.

Nous avons remarqué que la surface des cristaux de chlorure de sodium s'abîme lorsque la température est de l'ordre de  $250^{\circ}\text{C}$  ; mais lorsqu'elle dépasse  $300^{\circ}\text{C}$  , l'état de surface s'améliore considérablement et l'observation d'un cristal de chlorure de sodium porté à  $400^{\circ}\text{C}$  ne présente pas de difficulté.

Il suffit d'ailleurs généralement de recouvrir l'échantillon examiné d'une lamelle couvre-objet de microscope pour éviter que la surface ne s'abîme.

## V - D - Etude du flux global diffusé.

L'intérêt du montage que nous avons réalisé est de pouvoir mesurer les flux diffusés par un échantillon cylindrique lors d'une rotation complète autour de son axe, pour différentes valeurs de l'angle de diffusion.

### 1) Dispositif optique

Le schéma du dispositif optique est celui d'un montage classique de diffusion (fig.V-12).

La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure haute pression OSRAM type HBO 500. A l'aide de filtres interférentiels placés en  $F_1$ , il est possible d'isoler les raies de longueur d'onde 4358 Å, 5460 Å, et 5780 Å. La durée du bon fonctionnement d'une lampe est de 100 heures environ.

La lampe est alimentée par une tension continue de 110 volts fournie par une dynamo accouplée à un moteur synchrone alimenté par le réseau. L'intensité du courant (7 A) et la tension aux bornes de la lampe (70 V) sont contrôlées pendant le fonctionnement. Une bonne stabilité n'est atteinte qu'après un certain temps de fonctionnement (environ 20 minutes).

Par l'intermédiaire de la lentille  $L'_1$ , la source S éclaire uniformément le diaphragme  $D_1$  qui a la forme d'un carré de 4mm de côté.

L'image du diaphragme  $D_1$  se forme au centre du cristal C par l'intermédiaire de la lentille  $L_1$  qui est diaphragmée de manière à limiter l'ouverture du faisceau incident ( $3^\circ$ ).

Le diaphragme de la lentille  $L_2$  limite l'ouverture du faisceau diffusé ( $3^\circ$ ).

Le diaphragme  $D_2$  (carré de 4mm de côté) identique à  $D_1$  est un diaphragme de champ.

Le récepteur R est une cellule de type Lallemand à 20 étages.

Le courant débité par le photo-multiplicateur est mesuré à l'aide d'un galvanomètre Sefram associé à un suiveur de spot.

Des polaroïdes  $P_1$  et  $P_2$  peuvent être placés sur le trajet du faisceau incident et du faisceau diffusé et des écrans neutres placés en E permettent de limiter l'intensité du flux lumineux reçu par le photo-multiplicateur.

La position du faisceau diffusé est variable par rapport à celle du faisceau incident ; le bras 2 du montage peut tourner autour d'un axe vertical passant par le centre de la cuve et peut occuper 7 positions différentes, donnant à l'angle de diffusion les valeurs suivantes :

$$2\theta = 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ, 120^\circ, 135^\circ.$$

### C) Cuve contenant le cristal.

Le cristal cylindrique à étudier (rayon de l'ordre de 15 mm et hauteur de l'ordre de 30 mm) est placé au centre d'une cuve circulaire noircie intérieurement et remplie de benzène dont le schéma est indiqué figure V-13.

La fenêtre de verre plan n° 1 permet le passage du faisceau incident. Les 7 autres fenêtres correspondent aux 7 positions possibles du faisceau diffusé. Des tubes noircis placés le long du trajet du faisceau incident évitent les réflexions parasites.

Les tubes noircis placés le long du trajet du faisceau diffusé sont solidaires du couvercle de la cuve (Fig.V-14). On peut adapter leur position à celle du faisceau diffusé.

Le cristal, solidaire du moteur M comme l'indique la fig. V-16 est mobile autour de son axe, perpendiculaire au plan de diffusion. Les moteurs que nous avons utilisés permettent d'effectuer une rotation complète du cristal autour de son axe en 30 minutes, 1 heure ou 2 heures.

### 3) Mesures

Les mesures brutes obtenues à partir de l'enregistrement du suiveur de spot doivent être affectées de plusieurs corrections :

#### a) Variation du volume diffusant en fonction de l'angle de diffusion :

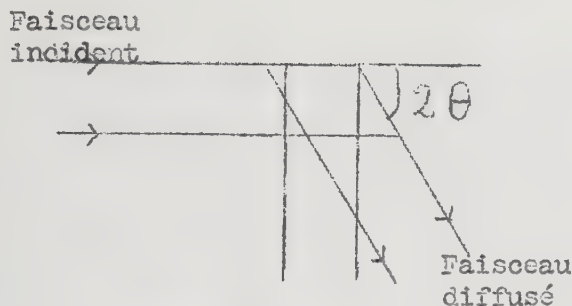


Fig.V - 15.

Le volume  $V$  déterminé par les diaphragmes  $D_1$  et  $D_2$  dépend de l'angle de diffusion  $2\theta$  (Fig.V-15) .

Dans le cas où on a affaire à des faisceaux incident et diffusé parallélépipédique :

$$V_{2\theta} = \frac{V_{90^\circ}}{\sin 2\theta}$$

Afin de pouvoir comparer entre elles les mesures des flux lumineux diffusés dans toutes les directions, nous les rapporterons au même volume  $V_{90^\circ}$  déterminé par les diaphragmes  $D_1$  et  $D_2$  lorsque l'angle de diffusion est égal à  $90^\circ$ .

Avec l'approximation précédente, le flux lumineux rapporté à  $V_{90^\circ}$  est :

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_{\text{mesuré}} \sin 2\theta$$

Nous avons vérifié, en substituant du benzène au cristal que cette approximation est valable.

b) Comparaison au benzène :

La mesure absolue des rapports de Rayleigh étant très délicate, nous nous sommes bornés à déterminer leurs valeurs relatives par comparaison au benzène.

Lorsque l'ouverture des faisceaux est faible, le rapport de Rayleigh du cristal s'écrit :

$$R_c = \left( \frac{n_c}{n_B} \right)^2 \frac{\Phi_c}{\Phi_B} R_b$$

où l'indice c se rapporte au cristal et l'indice B au benzène

$$n_B = 1,51 \quad n_{NaCl} = 1,54 \quad n_{KCl} = 1,49$$

$$\left( \frac{n_c}{n_B} \right)_{NaCl}^2 = 1,05$$

$$\left( \frac{n_c}{n_B} \right)_{KCl}^2 = 0,97$$

On a pratiquement :

$$R_c = \frac{\Phi_c}{\Phi_B} R_B$$

Les valeurs actuellement admises du rapport de Rayleigh du benzène aux trois longueurs d'onde  $\lambda_0 = 4\ 358\ \text{\AA}$ ,  $\lambda_0 = 5\ 460\ \text{\AA}$ , et  $\lambda_0 = 5\ 780\ \text{\AA}$  sont les suivantes (33) :

|                         |                    |                    |                      |
|-------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| $\lambda_0\ \text{\AA}$ | 4 358              | 5 460              | 5 780                |
| $R_B\ \text{cm}^{-1}$   | $47 \cdot 10^{-6}$ | $16 \cdot 10^{-6}$ | $11,8 \cdot 10^{-6}$ |

L'étude de chacun des cristaux cylindriques dont nous disposions, nous a ainsi permis de connaître les variations des rapports de Rayleigh  $R_{II}$  et  $R_{II}$  lors d'une rotation complète du cristal autour de son axe, pour différentes valeurs de la longueur d'onde de la lumière et de l'angle de diffusion.

o o O o o



## CHAPITRE VI

$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$

Etude d'un cristal de chlorure de sodium  
obtenu par la méthode de Kyropoulos

Le cristal de chlorure de sodium d'origine commerciale que nous étudierons dans ce chapitre a été obtenu par la méthode de Kyropoulos. Il a ensuite été soumis à un recuit prolongé à une température voisine de 800° C suivi d'un refroidissement très lent entre 800° C et 20° C (refroidissement de 10° C par jour)

L'analyse a montré que l'impureté prépondérante de ce cristal était l'ion  $\text{Ca}^{++}$  (concentration de l'ordre de 10 ppm). De nombreux autres ions étrangers sont présents (K, Si, Fe, Al, Cd) à des concentrations plus faibles (de l'ordre du ppm).

Nous avons pu disposer d'un bloc homogène de grandes dimensions ( $15 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ ) ce qui a permis d'étudier de façon détaillée le comportement d'un tel cristal.



## VI - A - Observation ultramicroscopique à température ordinaire.

### 1) Aspect général du phénomène.

On observe des grains dont les joints ont des longueurs de l'ordre du millimètre (Fig.VI-1). Les joints de grains sont généralement bordés d'une zone sombre dépourvue de décoration.

L'intérieur des grains se présente sous forme d'un fond continu diffusant assez faiblement sur lequel se détachent des points et des lignes brillants.

### 2) Orientation des joints de grains.

Le dispositif expérimental nous permet d'observer non pas un plan rigoureux, mais une tranche mince de cristal définie par l'épaisseur du faisceau (environ 2/10mm) et la latitude de mise au point du système optique.

Tout se passe comme si l'on observait la projection sur un plan de tous les éléments visibles de cette tranche de cristal.

La largeur de la trace d'un joint de grain dépend de son orientation par rapport au plan d'observation. C'est ce que l'on observe figure VI-2.

Nous avons essayé de mettre en évidence une éventuelle orientation préférentielle des joints de grains par rapport aux axes cristallographiques, mais il semble que dans ces échantillons, les joints de grains aient des orientations quelconques.

Des photographies successives d'une même région du cristal à des profondeurs différentes (distances de 50  $\mu$ ) permettent d'étudier le raccordement de plusieurs joints. Le croquis de la figure VI-3 représente la projection sur un plan de ces coupes successives du cristal et permet d'imaginer la structure du grain dans l'espace.

### 3) Centres diffusants à l'intérieur des joints.

Lorsque le grossissement est suffisant, les joints apparaissent sous la forme d'un ensemble de points brillants proches les uns des autres.

Lorsque le joint de grains ou une partie de celui-ci se trouve dans le plan d'observation, il est possible d'étudier sa structure : nous avons retrouvé deux des configurations mentionnées par Amelinckx (27) : des joints de grains contenant des lignes de dislocations parallèles et des joints de grains contenant des hexagones réguliers.

Dans la première de ces configurations, la distance moyenne entre deux points voisins d'une même ligne est de l'ordre de  $5\mu$  et deux lignes parallèles sont distantes de  $10\mu$ .

Cependant, il arrive fréquemment que la décoration des joints soit formée de points brillants apparemment désordonnés (Fig III-2-B).

### 4) Dislocations à l'intérieur des grains.

Les dislocations décorées (Fig VI-5) apparaissent comme des segments de droite ou de courbes isolés, orientés de façon quelconque par rapport aux axes cristallographiques. La décoration est formée de points brillants proches les uns des autres (1 à  $5\mu$ ) répartis uniformément le long de la ligne de dislocation.

La longueur des segments de dislocation visibles dans le plan de mise au point est de l'ordre de 10 à  $50\mu$ .

#### a) Noeuds des dislocations.

En faisant varier la hauteur du cristal, il est possible de suivre les lignes de dislocations décorées : on trouve ainsi le point où elles se terminent en se raccordant à deux autres dislocations. Ce noeud est en général un centre diffusant très brillant (Fig.VI-5-A).

La distance entre deux noeuds est généralement inférieure à  $100 \mu$ .

Deux lignes de dislocations indépendantes peuvent donner l'impression d'avoir un point commun dans le plan d'observation (Fig.VI-5-B). On s'aperçoit, en modifiant légèrement la mise au point qu'il n'en est rien.

b) Réseau des dislocations.

L'ensemble des dislocations forme un réseau tridimensionnel, qui divise les grains en petits volumes, dont les faces sont limitées par des lignes de dislocation.

Il arrive qu'une ou plusieurs faces de ces polyèdres soient recouvertes de lignes de dislocation formant un joint de grains (Fig.VI-6).

VI - B - Figures de corrosion obtenues sur un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique

L'aspect caractéristique d'un plan de clivage de ces cristaux, après attaque, est celui de la figure.VI-7.

On y distingue :

- d'une part des joints de grains dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre.
- d'autre part des figures de corrosion isolées à l'intérieur des grains.

1) Joints de grains.

Les différents types possibles de joints de grains dans les cristaux du type NaCl ont été longuement étudiés par Amelinckx (27). La figureVI-7 montre deux types de joints de grains :

- des joints formés de lignes de dislocations parallèles entre elles : les figures de corrosion qui révèlent leurs points d'émergence à la surface sont identiques.(FigVI-7-A).
- des joints formés de dislocations de deux types : les figures de corrosion se groupent alors par deux :(FigVI-7-B).

La densité des dislocations dans les joints de grains est de l'ordre de  $10^3$  à  $10^4$  par mm, ce qui correspond à une désorientation de l'ordre de  $3^\circ$  entre deux grains.

2) Dislocations à l'intérieur des grains.

A l'intérieur des grains, les figures de corrosion sont plus espacées. Leur nombre moyen est de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  par  $\text{cm}^2$ .

On remarque, de part et d'autre des joints de grains une zone généralement dépourvue de dislocations (zone large de quelques centièmes de millimètres) (Fig.VI-10-B) .

### 3) Bandes de glissement :

Elles apparaissent lorsque le cristal a été soumis à un choc (lors du clivage, par exemple). L'attaque du cristal révèle des alignements de figures de corrosion dans les directions  $\langle 110 \rangle$  (Fig.VI-10-B).

### 4) Amas de figures de corrosion.

On trouve dans certains cas des ensembles de figures de corrosion rappelant les "rosettes" (34) produites par indentation à la surface d'un cristal (Fig.VI-8).

### 5) Figures de corrosion dans un plan $\{ III \}$

Il nous a été plus difficile d'obtenir des figures de corrosion dans un plan (III) que dans un plan de clivage. Le temps d'attaque a été de l'ordre de 10 minutes.



Les figures de corrosion, lorsqu'elles sont bien formées ont la forme d'une pyramide à base triangulaire, dont la base est à la surface du cristal et le sommet à l'intérieur.

Figure de corrosion  
dans un plan ( 111 )

-----

Les figures de corrosion dans un plan  $\{111\}$  sont réparties de la même façon que dans un plan de clivage (Fig.VI-9)

- Dans les joints de grains, on compte en moyenne de  $10^3$  à  $10^4$  figures de corrosion par centimètre.

- De part et d'autre d'un joint de grains s'étend généralement une zone dépourvue de figures de corrosion.

- A l'intérieur des grains, le nombre moyen des figures de corrosion est de l'ordre de  $10^5$  par  $\text{cm}^2$ .

6) Correspondance entre les figures de corrosion et l'observation ultra-microscopique.

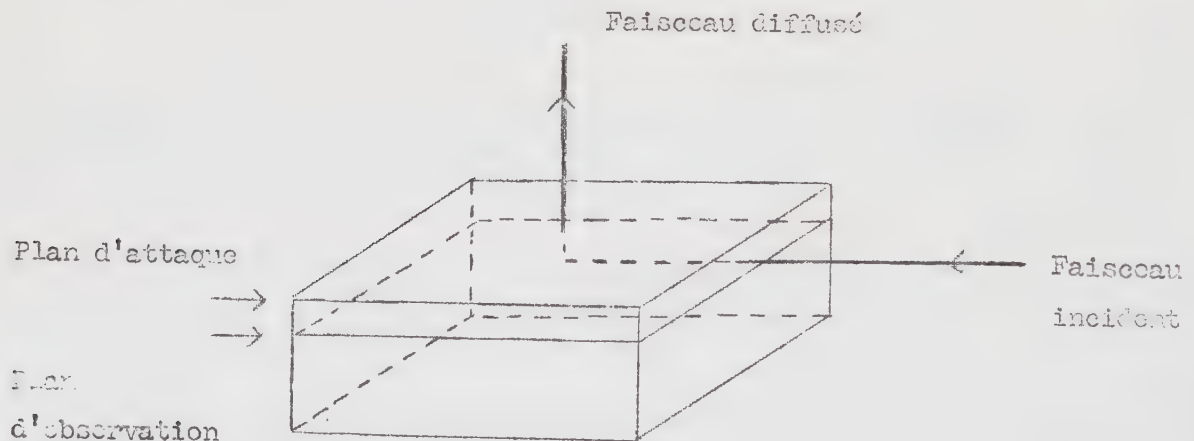


Fig. VI - 11.

Une lame d'environ 0,5 mm d'épaisseur a été soumise au traitement par l'acide acétique afin de mettre en évidence les points d'émergence des lignes de dislocations (Fig.VI-10-A). La même partie du cristal est ensuite observée

en ultra-microscopie (en fait, il n'est pas possible d'examiner la surface du cristal, mais seulement un plan parallèle à la surface situé environ 0,5 mm au-dessous). (Fig.VI-11).

Les joints de grains décorés (Fig.VI-10-B) correspondent exactement aux joints de grains révélés par corrosion.

Il n'est pas possible d'observer la correspondance précise entre les dislocations décorées et les figures de corrosion isolées, mais la correspondance entre les joints révélés par les deux méthodes est évidente.

VI - C - Etude par ultramicroscopie en fonction de la température. (35)

1) Description du cristal étudié :

Le cristal soumis aux traitements thermiques est un cube de 1,5 cm d'arête. Ses faces sont des plans de clivage : le plan d'observation est donc un plan (100).

Le faisceau incident est parallèle à une direction  $[010]$  et l'axe du microscope est parallèle à une direction  $[100]$

Avant traitement thermique, nous pouvons distinguer 3 régions différentes du plan d'observation : nous les appellerons A, B, et C, (Fig.VI-12-A).

Région A

Elle comprend deux joints de grains fortement décorés, d'orientation à peu près normale au plan d'observation. La répartition des précipités est trop irrégulière pour qu'il soit possible de préciser la configuration des dislocations dans le joint.

Région B

Dans cette région, les dislocations forment un réseau tridimensionnel.

Des particules décorent les noeuds du réseau. La distance moyenne qui les sépare est de l'ordre de  $50 \mu$ .

Sur une ligne de dislocation, la distance moyenne entre deux précipités est de l'ordre de  $5 \mu$ .

Région C

Les précipités sont répartis sur des lignes de dislocations parallèles formant un joint de flexion. La distance moyenne entre deux lignes est de l'ordre de  $10 \mu$ . La distance moyenne entre deux points consécutifs sur une même ligne est voisine de  $5 \mu$ .

L'orientation moyenne des lignes de dislocation de ce joint est  $[110]$

## 2) Dissolution des précipités.

Le cristal a été porté lentement à la température de  $400^{\circ}\text{C}$ . C'est à cette température que l'on commence à observer une lente dissolution des précipités (Fig.VI-12-b). La vitesse de dissolution est plus grande dans les joints de grains qu'à l'intérieur ; le fait a déjà été observé dans le cas des métaux. (36)

A cette température, la dissolution est terminée au bout de 30 heures. (36).

Après la disparition des précipités à  $400^{\circ}\text{C}$ , le cristal a été porté à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures.

## 3) Reprécipitation.

Lorsqu'on refroidit rapidement le cristal à température ordinaire, on n'observe aucune précipitation.

Par contre lorsqu'on refroidit lentement ( $10^{\circ}$  par jour), la reprécipitation commence à  $350^{\circ}\text{C}$ , et elle est totale lorsque le cristal a passé 48 heures à cette température. (Fig.VI-12-f).

Elle commence sur les joints de grains avant de se produire à l'intérieur.

Il est remarquable de constater que la précipitation se produit aux mêmes endroits, que ce soit sur une dislocation isolée ou sur un point de branchement. C'est la preuve qu'au cours des opérations de chauffage et de refroidissement qui viennent d'être décrites, la configuration des dislocations n'a subi aucune modification et que les précipitations ont lieu en des sites préférentiels.

#### 4) Influence d'un traitement mécanique :

Un cristal parallélépipédique de même origine a d'abord été soumis au traitement thermique de dissolution décrit plus haut.

Après une trempe à température ordinaire, il a été soumis à une contrainte mécanique conduisant à la formation de dislocations dans des plans de type (110) .

Un recuit à 350° C nous a permis d'obtenir la reprécipitation des impuretés d'une part le long des lignes de dislocation pré-existantes, d'autre part le long des dislocations introduites par le traitement mécanique. Les plans de glissement ainsi matérialisés sont visibles. (Fig.VI-13)

VI - D - Etude de la lumière diffusée globalement. (37, 38)

Le tableau ci-dessous indique les orientations des divers échantillons cylindriques que nous avons examinés :

| Dénomination                     | A                                                                              | B                                                                                                             | C                                                                              |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Orientation de l'axe du cylindre | $[001]$                                                                        | $[111]$                                                                                                       | $[110]$                                                                        |
| Plan de diffusion                | $(001)$                                                                        | $(111)$                                                                                                       | $(110)$                                                                        |
| Orientation du faisceau incident | angle $\alpha$ fait par le faisceau incident avec l'axe quaternaire<br>$[100]$ | angle $\alpha$ fait par le faisceau incident avec la projection d'un axe quaternaire sur le plan de diffusion | angle $\alpha$ fait par le faisceau incident avec l'axe quaternaire<br>$[001]$ |

Ce cristal possède l'avantage d'être très homogène. Pour un même cylindre, les flux lumineux diffusés sont indépendants de l'altitude du plan de diffusion. Par ailleurs, deux cylindres de type A taillés dans des portions très différentes du cristal fournissent des résultats identiques.

- Résultats expérimentaux en absence de traitement thermique.

Les figures VI-14 à VI-22 représentent, pour un angle de diffusion  $2\theta$  donné les flux diffusés par des cylindres d'orientations A, B et C lors-

que  $\alpha$  varie entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$ .

Les résultats ont été obtenus en lumière polarisée pour une longueur d'onde incidente  $\lambda_0 = 4350 \text{ Å}$ . Nous avons fait varier l'angle de diffusion de  $15^\circ$  en  $15^\circ$  entre  $2\theta = 45^\circ$  et  $2\theta = 135^\circ$ .

Les flux lumineux diffusés dépendent fortement de l'angle  $\alpha$ . Il apparaît des maximums de diffusion dont le nombre, les positions et les largeurs dépendent de l'orientation du cylindre et de l'angle de diffusion.

- Origine des maximums de diffusion.

Un traitement thermique approprié modifie profondément les résultats précédents. A titre d'exemple, nous envisagerons un cylindre A qui, avant tout traitement thermique fournit, pour un angle de diffusion  $2\theta = 90^\circ$ , les flux lumineux diffusés représentés figure VI-14.

Lorsqu'on porte le cylindre à une température donnée, puis qu'on le trempe à température ordinaire, aucun changement ne se manifeste tant que la température de chauffage demeure inférieure à  $400^\circ \text{ C}$ .

Les premières modifications apparaissent après un chauffage de 2 heures à  $400^\circ \text{ C}$  (courbe 1, fig. VI-23). Les maximums de diffusion sont moins importants et les minimums des flux lumineux diffusés sont 50 fois plus faibles.

Un chauffage de 12 heures à  $400^\circ \text{ C}$  suivi d'une trempe (courbe 2, fig. VI-23) fait disparaître complètement les maximums de diffusion. Le flux lumineux diffusé est alors indépendant de l'angle  $\alpha$ ; il est 100 fois plus faible qu'avant tout traitement thermique.

Ceci est en accord avec l'étude ultramicroscopique du cristal en fonction de la température (p.66): c'est au voisinage de  $400^\circ \text{ C}$  qu'à la fois les précipités d'impuretés qui décoraient les dislocations et le fond continu cessent d'être visibles.

Plusieurs raisons nous conduisent à penser que les maximums de flux lumineux diffusé sont dus aux précipités d'impuretés et que le "fond continu" fournit un flux global diffusé indépendant de  $\alpha$  :

1) dans certains cas, les précipités d'impuretés manifestent, par ultramicroscopie, un effet d'orientation.

2) nous verrons ultérieurement que des traitements thermiques convenables permettent de faire varier les proportions relatives de précipités d'impuretés et d' "associations" responsables du fond continu. Lorsque la proportion de précipités d'impuretés augmente, on constate une exaltation des maximums de diffusion et une diminution des minimums des flux lumineux diffusés.

- Orientation des précipités d'impuretés responsables des maximums de diffusion.

Pour chaque orientation A, B ou C du cristal, les positions des maximums de diffusion dépendent de l'angle de diffusion.

Dans le cas de l'orientation A, il apparaît 8 maximums pour  $2\theta = 90^\circ$ . Lorsqu'on les groupe en familles de maximums correspondant à la même intensité, on obtient 2 familles :

$$\text{pour l'une (1A - fig.VI-14)} \quad \alpha_1 = \frac{\pi}{4} + k_1 \cdot \frac{\pi}{2}$$

$$\text{pour l'autre (2A - fig.VI-14)} \quad \alpha_2 = k_2 \cdot \frac{\pi}{2}$$

Le tableau ci-dessous indique comment varient  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ .

| $\Delta 2 \theta$ | $\Delta 2 \theta$ | $\alpha_1$                                     | $\alpha_2$                     | $\Delta(2\alpha_1)$ | $\Delta(2\alpha_2)$ |
|-------------------|-------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| $45^\circ$        | $135^\circ$       | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} + 22^\circ$ | $k_2 \frac{\pi}{2} + 21^\circ$ | $44^\circ$          | $42^\circ$          |
| $30^\circ$        | $120^\circ$       | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} + 14^\circ$ | $k_2 \frac{\pi}{2} + 14^\circ$ | $28^\circ$          | $28^\circ$          |
| $15^\circ$        | $105^\circ$       | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} + 7^\circ$  | $k_2 \frac{\pi}{2} + 7^\circ$  | $14^\circ$          | $14^\circ$          |
| $0^\circ$         | $90^\circ$        | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} + 0^\circ$  | $k_2 \frac{\pi}{2} + 0^\circ$  | $0^\circ$           | $0^\circ$           |
| $-15^\circ$       | $75^\circ$        | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} - 8^\circ$  | $k_2 \frac{\pi}{2} - 18^\circ$ | $16^\circ$          | $16^\circ$          |
| $-30^\circ$       | $60^\circ$        | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} - 15^\circ$ | $k_2 \frac{\pi}{2} - 16^\circ$ | $-30^\circ$         | $-32^\circ$         |
| $-45^\circ$       | $45^\circ$        | $\frac{\pi}{4} + k_1 \frac{\pi}{2} - 23^\circ$ | $k_2 \frac{\pi}{2} - 24^\circ$ | $-46^\circ$         | $-48^\circ$         |

Au erreurs d'expérience près, on constate que :

$$\Delta(2\theta) = \Delta(2\alpha_1) = \Delta(2\alpha_2)$$

Ceci suggère que les maximums de flux lumineux diffusé sont dus à des éléments diffusants situés dans les plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  en position de réflexion.

Une hypothèse qui permettra de rendre compte des résultats expérimentaux consiste à supposer que les éléments diffusants sont rectilignes et orientés suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ .

D'autre part, comme le cristal est homogène, nous supposons que, par unité de volume le nombre des éléments diffusants est le même pour toutes les directions cristallographiques équivalentes.

En réalité, nous verrons par la suite que cette hypothèse ne constitue qu'une première approximation et que les éléments diffusants "parallèles" à  $\langle 100 \rangle$  sont légèrement désorientés par rapport à cette direction.

Nous appellerons  $N$  le nombre par unité de volume des éléments orientés dans une direction  $\langle 110 \rangle$  et  $N'$  le nombre par unité de volume des éléments orientés dans une direction  $\langle 100 \rangle$ .

Nous nous bornerons pour l'instant à montrer que l'hypothèse qui vient d'être faite rend bien compte qualitativement des faits expérimentaux.

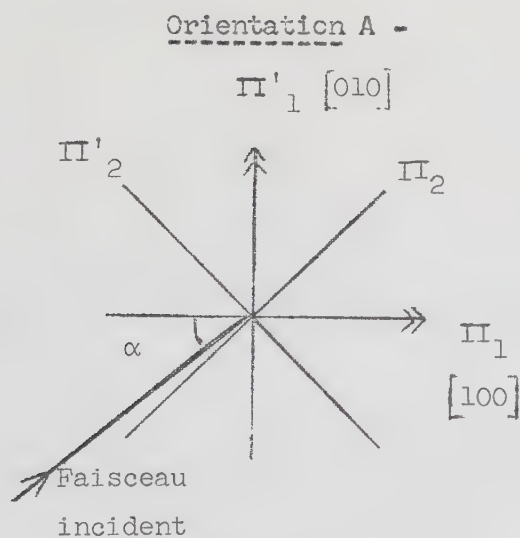


Fig.VI-24

La figure VI-24 représente la trace des plans réflecteurs sur le plan de diffusion.

Lorsque  $\alpha$  varie, un ensemble de  $N'$  éléments diffusants parallèles à la direction  $[001]$  fournit un flux lumineux diffusé indépendant de l'orientation.

Les plans  $\Pi_1$  responsables des maximums de type  $A_1$  contiennent  $N'$  éléments diffusants situés dans le plan de diffusion et  $2N$  éléments symétriques deux à deux par rapport à l'axe du cylindre, faisant avec le plan de diffusion un angle de  $45^\circ$ . (Fig VI-25).

Les plans  $\Pi_2$  responsables des maximums de type  $2A$  contiennent  $N$  éléments diffusants situés dans le plan de diffusion. (Fig VI-26).

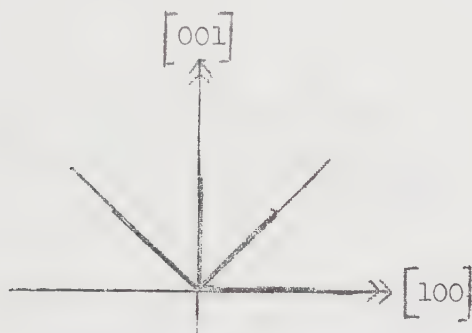


Fig. VI - 25

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi_1$ .

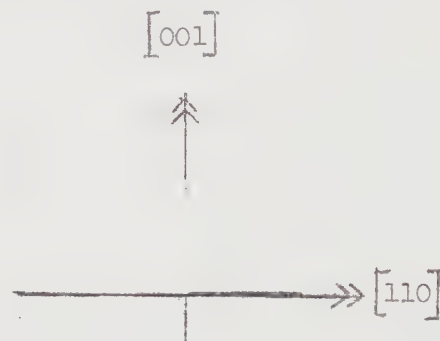


Fig. VI - 26

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi_2$ .

L'ordre de succession des maximums que l'on peut prévoir à l'aide de ce modèle, pour un tour complet du cristal est donc le suivant : (Fig. VI -27)

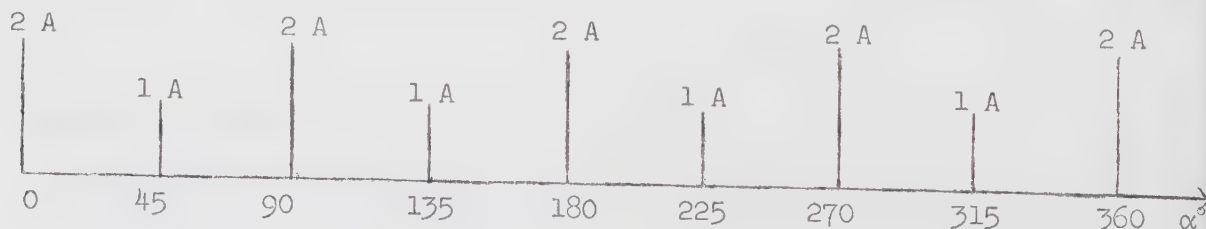


Fig. VI - 27

Nous avons reporté ce schéma figure VI - 37

- Orientation B -

On ne trouve, dans ce cas, aucun élément rectiligne perpendiculaire au plan de diffusion.

La figure VI-28 représente les traces des plans réflecteurs sur le plan de diffusion.

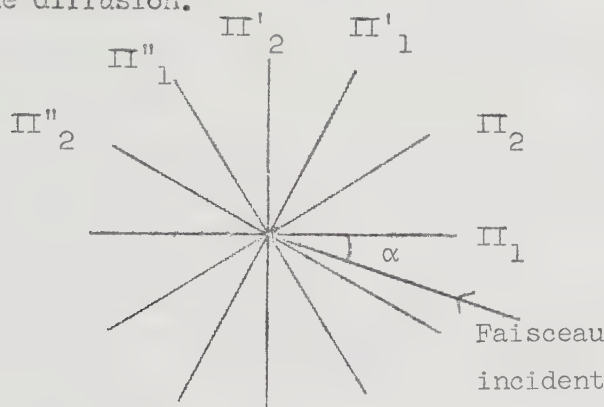


Fig. VI-28

Tracés des plans de réflexion.

$\Pi_1$   $\Pi'_1$  et  $\Pi''_1$  : plans  $\{110\}$

$\Pi_2$   $\Pi'_2$  et  $\Pi''_2$  : plans  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$

Les 12 maximums qui apparaissent lorsque  $\alpha$  varie sont de 2 types :

- 6 maximums de type 1 B :

Pour  $2\theta = 90^\circ$ , ils ont lieu lorsque  $\alpha = \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{3}$

Chacun d'entre eux fait intervenir N éléments d'orientation  $\langle 110 \rangle$  faisant avec le plan de diffusion un angle  $\gamma$  voisin de  $35^\circ$  et N' éléments d'orientation  $\langle 100 \rangle$  faisant avec le plan de diffusion un angle  $\gamma$  voisin de  $55^\circ$ . (Fig. VI-29).

- 6 maximums de type 2 B :

Pour  $2\theta = 90^\circ$ , ils ont lieu lorsque  $\alpha = 15^\circ + k \frac{\pi}{3}$

N éléments d'orientation  $\langle 110 \rangle$  parallèles au plan de diffusion participent alors à la diffusion. (Fig. VI-30).

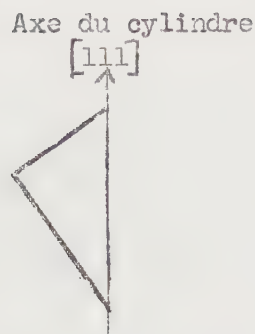


Fig. VI - 29

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi'_1$

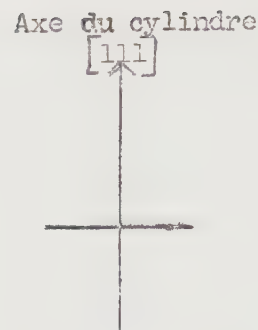


Fig. VI - 30

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi'_2$

Pour un tour complet du cristal, on peut donc prévoir que les maximums se succèdent dans l'ordre suivant : (Fig. VI-31)



Fig. VI - 31

Ces résultats sont reportés figure VI - 38

#### - Orientation C -

Lorsque  $\alpha$  varie, 11 éléments d'orientation  $\langle 110 \rangle$  donnent un flux lumineux indépendant de l'orientation.

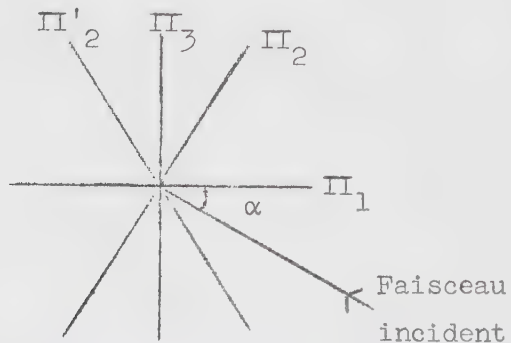


Fig. VI - 32

La figure VI-32 représente les traces des plans réflecteurs dans le plan de diffusion.

$\Pi_1$  : plan  $\{100\}$

$\Pi_2$   $\Pi'_2$  : plans  $\{111\}$

$\Pi_3$  : plan  $\{110\}$

Il apparaît donc 8 maximums que nous pouvons grouper en 3 catégories :

2 maximums de type 1 C :

Ils ont lieu lorsque  $2\theta = 90^\circ$  pour  $\alpha = 135^\circ + k\pi$

N éléments d'orientation  $\langle 110 \rangle$  parallèles au plan de diffusion et  
2 N' éléments d'orientation  $\langle 100 \rangle$  faisant avec le plan de diffusion un angle  
 $\gamma = 45^\circ$  participent à ces maximums. (Fig. VI -33)

4 maximums de type 2 C :

Lorsque  $2\theta = 90^\circ$ , ils apparaissent pour les angles  $\alpha = 10^\circ + k\pi$   
et  $\alpha = 80^\circ + k\pi$ .

Ils font intervenir 2 N éléments d'orientation  $\langle 110 \rangle$  faisant avec le  
plan de diffusion un angle de  $30^\circ$  (Fig. VI- 34)

2 maximums de type 3 C :

Ils ont lieu lorsque  $2\theta = 90^\circ$  pour les orientations du cristal  
définies par  $\alpha = 45^\circ + k\pi$  et font intervenir N' éléments d'orientation  $[100]$   
parallèles au plan de diffusion (Fig. VI-35).

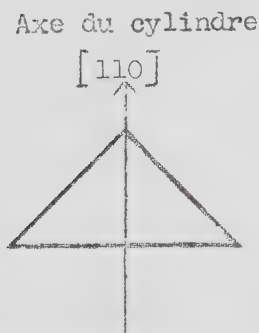


Fig. VI - 33.

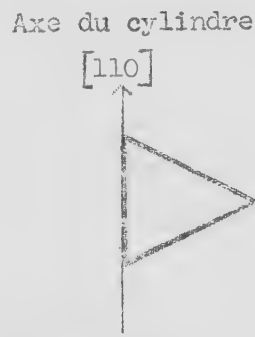


Fig. VI - 34.

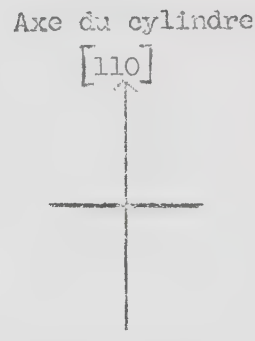


Fig. VI - 35.

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi''_1$

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi''_2$

Eléments diffusants  
situés dans un plan  $\Pi''_3$

Les maximums ainsi prévus se succèdent dans l'ordre suivant :

(Fig. VI-36).

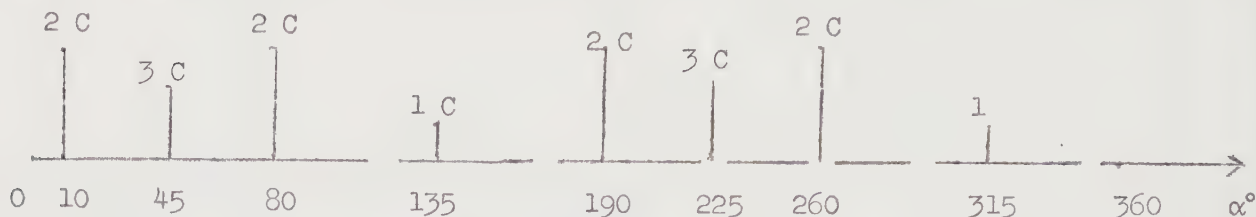


Fig. VI - 36

Ces résultats sont reportés figure VI-39.

### 1) Etude de la fraction du flux diffusé indépendante de l'orientation du cristal.

La portion de flux lumineux diffusé indépendante de l'orientation du cylindre par rapport au faisceau incident dépend de l'angle de diffusion et de la direction de l'axe du cylindre.

Nous indiquons figure VI-40 les composantes I I des diagrammes de diffusion relatifs au fond continu indépendant de l'orientation dans le cas des échantillons A, B et C.

Nous avons signalé que, dans le cas des échantillons A et C, des éléments diffusants parallèles aux directions  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$  fournissent un flux lumineux indépendant de l'orientation. Dans le cas du cristal B, au contraire, aucun de ces éléments diffusants n'intervient. Il est donc normal que les flux lumineux diffusés par les échantillons A et C soient plus grands que le flux lumineux diffusé par le cristal B.

Nous étudierons donc d'abord le diagramme de diffusion relatif au fond continu dans le cas de l'échantillon B. (Fig. VI-41).

La loi de Rayleigh-Cans  $R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$  est bien vérifiée. L'indice relatif des centres diffusants est donc voisin de 1.

Il est possible de rendre compte du diagramme de diffusion expérimental en supposant que les centres diffusants responsables de la portion de flux

luminoux diffusé indépendante de l'orientation du cristal sont des édifices sphériques, isotropes et homogènes.

La dissymétrie du diagramme de diffusion (pour  $2\theta = 45^\circ$ ) (Fig. VI-42) est  $\delta = 3,6$  ; ceci nous montre ( p. 16 ) que l'ordre de grandeur du rayon de ces sphères est :

$$a_1 = 650 \text{ \AA}$$

Les rapports de Rayleigh-Gans relatifs à  $N_s$  sphères par unité de volume sont, lorsqu'on suppose que ces sphères sont indépendantes (10 p. 15 ) :

$$R_{II} = N_s \frac{2\pi^2}{\lambda^4} V_s^2 (m-1)^2 G^2 (2x_1 \sin \theta)$$

$$R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$$

La valeur du rapport de Rayleigh que l'on a mesuré à  $2\theta = 45^\circ$  ( $R_{II} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) nous permet de déterminer la valeur de la quantité  $N_s (m-1)^2$  :

$$K = N_s (m-1)^2 = 3,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$$

Le diagramme de diffusion théorique qui résulte de ce modèle représente bien les résultats expérimentaux. (Fig. VI-41).

#### - Comparaison des mesures effectuées pour différentes longueurs d'onde -

Le modèle précédent permet de prévoir la loi de variation du rapport de Rayleigh  $R(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente :

le rapport  $\frac{\lambda^4 R(\lambda)}{G^2 \left( \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \right)}$  doit être indépendant de la

longueur d'onde ; le tableau VI-1 montre qu'aux erreurs d'expérience près, il en est bien ainsi.

| $\lambda_0 \text{ \AA}$                                                                                                                       | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $2 \theta = 135^\circ$                                                                                                                        |       |       |       |
| $\left( \begin{array}{l} \lambda^4 R(\lambda) \\ \text{(unité arbitraire)} \end{array} \right)$                                               | 2,3   | 3,8   | 3,7   |
| $\left( \begin{array}{l} \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \\ G^2 \left( \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \right) \end{array} \right)$ | 0,25  | 0,40  | 0,44  |
| $\left( \begin{array}{l} \lambda^4 R(\lambda) / G^2 \end{array} \right)$                                                                      | 9,2   | 9,5   | 8,5   |
| $2 \theta = 90^\circ$                                                                                                                         |       |       |       |
| $\left( \begin{array}{l} \lambda^4 R(\lambda) \\ \text{(unité arbitraire)} \end{array} \right)$                                               | 3,6   | 4,9   | 5,4   |
| $\left( \begin{array}{l} \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \\ G^2 \left( \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \right) \end{array} \right)$ | 0,42  | 0,59  | 0,61  |
| $\left( \begin{array}{l} \lambda^4 R(\lambda) / G^2 \end{array} \right)$                                                                      | 8,7   | 8,3   | 8,9   |
| $2 \theta = 45^\circ$                                                                                                                         |       |       |       |
| $\left( \begin{array}{l} \lambda^4 R(\lambda) \\ \text{(unité arbitraire)} \end{array} \right)$                                               | 7,1   | 7,5   | 7,5   |
| $\left( \begin{array}{l} \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \\ G^2 \left( \frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \right) \end{array} \right)$ | 0,79  | 0,87  | 0,88  |
| $\left( \begin{array}{l} \lambda^4 R(\lambda) / G^2 \end{array} \right)$                                                                      | 9,0   | 8,6   | 8,5   |

Tableau VI - 1

Cristal B : Variation du rapport de Rayleigh relatif au "fond continu" en fonction de  $\lambda$ .

Remarque :

Il est possible, à priori, de rendre compte d'un flux lumineux diffusé indépendant de l'orientation du cristal, en supposant que les éléments diffusants sont des édifices de forme quelconque répartis au hasard dans le cristal .

C'est ainsi, par exemple que l'on peut rendre compte de la forme du diagramme de diffusion obtenu en lumière incidente de longueur d'onde  $\lambda_o = 4\ 358\ \text{\AA}$  en supposant que les éléments diffusants sont des disques plats de rayon  $a = 770\ \text{\AA}$  et de faible épaisseur répartis au hasard dans le cristal (page 38) .

L'étude de la variation du rapport de Rayleigh en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente permet d'éliminer une telle hypothèse (tableau suivant) .

| $\lambda_o\ \text{\AA}$                                             | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $R_{II}$ théorique<br>(unité arbitraire)<br>$2\theta = 90^\circ$    | 3,6   | 12,7  | 16,4  |
| $R_{II}$ expérimental<br>(unité arbitraire)<br>$2\theta = 90^\circ$ | 3,6   | 4,9   | 5,4   |
| $\frac{R_{II}\text{ théorique}}{R_{II}\text{ expérimental}}$        | 1     | 2,6   | 3,0   |



- Indice et nombre des sphères diffusantes par unité de volume.

La diffusion Rayleigh ne permet malheureusement pas d'atteindre séparément l'indice relatif et le nombre des sphères diffusantes. Seule la quantité  $N_s (m-1)^2$  peut être déterminée.

Lorsqu'on précise le domaine de validité de la loi de Rayleigh-Gans, il est possible d'obtenir quelques renseignements supplémentaires. La figure VI-42 représente  $|m-1|$  en fonction de  $x$  lorsque le facteur de dissymétrie est égal à 3,6 pour  $2\theta = 45^\circ$ . La portion de plan dans laquelle la loi de Rayleigh-Gans ne s'applique pas est hachurée.

Il en résulte une bonne précision dans la détermination du paramètre de taille :  $1,37 \leq x \leq 1,40$  soit  $a_I = 650 \pm 10 \text{ \AA}$

La quantité  $|m - 1|$  est inférieure ou égale à 0,25.

Ce résultat est compatible avec l'analyse chimique du cristal étudié: l'impureté prépondérante est l'ion  $\text{Ca}^{++}$  à la concentration d'environ 10 ppm, soit  $N_L = 10^{17} / \text{cm}^3$ .

A basse température, cette impureté se trouve sous forme de dipôles constitués par un ion  $\text{Ca}^{++}$  et une lacune d'ion positif. Nous avons indiqué page 4 que la polarisabilité  $\alpha$  associée à un tel dipôle est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-24}$  cgs.

Lorsqu'on fait l'hypothèse que tous ces dipôles sont associés et constituent les sphères que nous venons de mettre en évidence par l'étude de la diffusion Rayleigh, chaque sphère contient par  $\text{cm}^3$  un nombre de dipôles  $N'_L = N_L / N_s V_s$ . L'indice moyen déduit de la relation  $\frac{4\pi}{3} N'_L \alpha = (m^2 - 1) / (m^2 + 1)$  est de l'ordre de 1,01

Il en résulte une valeur de  $N_s$  de l'ordre de  $10^{10} / \text{cm}^3$ . La distance moyenne qui sépare deux édifices sphériques serait de l'ordre de  $4 \mu$ .

2) Etude de la fraction de flux lumineux diffusé qui dépend de l'orientation du cristal.

L'ensemble des enregistrements permet de construire les diagrammes de diffusion relatifs aux éléments diffusants responsables des maximums de diffusion observés.

Des difficultés se présentent dans cette détermination ; en effet :

- le fond continu n'est pas toujours bien défini, en particulier dans le cas de l'échantillon C.

- Le dédoublement de certains maximums rend parfois imprécise la détermination de l'intensité diffusée lorsque l'angle de diffusion est inférieur à  $30^\circ$ .

Les résultats essentiels relatifs aux différents maximums sont indiqués dans les tableaux A, B et C relatifs aux cristaux A, B et C.

Nous constatons que les comportements des éléments diffusants parallèles aux directions cristallographiques  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  sont différents au point de vue de la diffusion. En particulier, lorsqu'il n'intervient que des éléments parallèles à une direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$ , l'intensité du flux lumineux diffusé  $\Phi_{ii}$  est nulle lorsque l'angle de diffusion est égal à  $90^\circ$ . Les résultats sont différents lorsque des éléments diffusants parallèles à la direction  $\langle 100 \rangle$  contribuent à la diffusion.

Ceci nous conduit à étudier séparément les éléments diffusants parallèles à  $\langle 110 \rangle$  et à  $\langle 100 \rangle$ .

a) Etude des éléments parallèles à une direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$

Les cas d'observation pour lesquels seuls les éléments  $\langle 110 \rangle$  interviennent sont :

2 B : N éléments parallèles à la direction  $\langle 110 \rangle$  ; "plan de réflexion de type  $\{11\bar{2}\}$ ."

2 C : 2 N éléments parallèles aux directions  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 10\bar{1} \rangle$  "plan de réflexion de type  $\{111\}$ ."

a<sub>1</sub> - Comparaison des composantes II des diagrammes de diffusion relatifs aux maximums 2 B et 2 C -

La figure VI-43 représente les diagrammes de diffusion (définis p. 23 ) relatifs aux maximums 2 B et 2 C ( il s'agit de la moyenne des 4 maximums observés lors d'une rotation complète du cylindre).

On constate qu'aux erreurs expérimentales près, l'intensité diffusée dans le cas du maximum 2 C est le double de l'intensité diffusée dans le cas d'un maximum 2 B, pour un même angle de diffusion. L'intensité diffusée est donc proportionnelle au nombre des éléments responsables de la diffusion.

a<sub>2</sub> - Etude du diagramme de diffusion 2 B - (Fig. VI-44)

Le tableau VI-2 montre qu'aux erreurs expérimentales près, les intensités diffusées sont liées par la relation :  $R_{II} = R_{II} \cos^2 2 \theta$ .

|                               |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $2 \theta^\circ$              | 135  | 120  | 105  | 90   | 75   | 60   | 45   |
| $R_{II} \cdot 10^5$           | 2,15 | 2,10 | 2,05 | 1,85 | 1,60 | 1,20 | 0,75 |
| expérimental<br>(cm-1)        |      |      |      |      |      |      |      |
| $10^5 R_{II} \cos^2 2 \theta$ | 1,07 | 0,52 | 0,14 | 0    | 0,11 | 0,40 | 0,38 |
| $R_{II} \cdot 10^5$           | 1,0  | 0,40 | 0,15 | 0    | 0,15 | 0,37 | 0,45 |
| expérimental<br>(cm-1)        |      |      |      |      |      |      |      |

Tableau VI - 2

La loi de Rayleigh-Gans étant bien vérifiée, on peut dire que les éléments diffusants sont isotropes et que leur indice de réfraction est proche de celui du chlorure de sodium.

Lorsqu'on fait l'hypothèse que les particules responsables de cette diffusion sont des cylindres d'indice relatif voisin de 1, il est impossible de représenter l'ensemble des éléments diffusants par un modèle de cylindres homogènes indépendants ; la dissymétrie du diagramme de diffusion devrait alors être supérieure à l'unité (p.24 ). Expérimentalement, on constate que  $\delta = 0,35$ .

Deux hypothèses peuvent rendre compte d'une dissymétrie du diagramme de diffusion inférieure à 1 :

Première hypothèse : chaque centre diffusant se comporte comme un cylindre dont la partie centrale de rayon  $a_2$ , constituée d'un matériau isotrope d'indice  $\bar{n} + \Delta n_2$  est entourée d'une coquille cylindrique d'épaisseur  $a_3$  et d'indice  $\bar{n} + \Delta n_3$ .

Les facteurs de Rayleigh que l'on calcule alors sont les suivants : (20 p. 30 ) :

$$R_{II} = N \frac{2 \pi^2 \bar{n}^2}{\lambda_0^4} l^2 \left[ (\Delta n_2 - \Delta n_3) S_2 F_2 + \Delta n_3 (S_2 + S_3) F_3 \right]^2$$

$$R_{I,II} = R_{II} \cos^2 2 \theta$$

où  $l$  est la hauteur des cylindres

$$S_2 = \pi a_2^2$$

$$S_3 = \pi (a_2 + a_3)^2$$

$$F_2 = F \left( \frac{4 \pi a_2}{\lambda} \sin \theta \right)$$

$$F_3 = F \left( \frac{4 \pi (a_2 + a_3)}{\lambda} \sin \theta \right)$$

On rend bien compte du diagramme de diffusion expérimental en supposant que la partie centrale a un rayon  $a_2$  de l'ordre de  $450 \text{ \AA}$ , et que la coquille cylindrique a une épaisseur  $a_3$  de l'ordre de  $570 \text{ \AA}$  (Fig. VI-45). Il est nécessaire que l'on ait :

$$\Delta n_2 \cdot \Delta n_3 < 0$$

Les mesures de diffusion à elles seules ne permettent pas de donner d'indications plus précises sur les valeurs de  $\Delta n_2$  et  $\Delta n_3$ .

Ce modèle permet de prévoir une variation du rapport de Rayleigh en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente :

la quantité 
$$\frac{R(\lambda) \cdot \lambda^4}{[(\Delta n_2 - \Delta n_3) S_2 F_2 + n_3 (S_2 + S_3) F_3]}$$
 doit être indépen-

dante de  $\lambda$  : c'est ce que montre le tableau VI -3 .

Deuxième hypothèse : on peut supposer également que les éléments diffusants sont suffisamment proches les uns des autres pour qu'il existe des corrélations entre les ondes diffusées par ces éléments. Nous avons vu (p. 41) qu'un tel phénomène peut se traduire par une dissymétrie du diagramme de diffusion inférieure à l'unité.

Il est possible de rendre compte du diagramme expérimental en utilisant un modèle de cylindre homogènes, identiques entre eux, de paramètre de taille  $x = 0,77$  c'est-à-dire de rayon  $a = 365 \text{ \AA}$ .

Le rapport de Rayleigh calculé pour un ensemble de cylindres, en tenant compte des corrélations entre les ondes diffusées par chaque élément diffusant s'écrit (28 p. 40 ) :

$$R_C = R [ 1 - N W' F (4 x \sin \theta) ]$$

où R est le rapport de Rayleigh calculé en l'absence de corrélations ,

$$R = \frac{N^2 \pi^2 W^2}{\lambda^4} (m-1)^2 F(2x \sin \theta)^2$$

W = volume d'un cylindre de rayon a et de hauteur l

W' = volume d'un cylindre de rayon 2a et de hauteur 2l.

Les points indiqués figure VI-46 ont été obtenus en supposant le rapport N W' égal à 1.

Ce modèle permet également de prévoir la variation de  $R_{II}$  en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente :

la quantité  $\frac{\lambda^4 R}{1 - N W' F(4x \sin \theta)}$  doit être indépendante de  $\lambda$ .

Le tableau 3 montre que ce modèle également rend compte des résultats expérimentaux.

a<sub>3</sub> - Etude de la variation de la largeur des maximums 2 B en fonction de l'angle de diffusion -

Chaque maximum de diffusion est caractérisé par sa largeur à mi-hauteur que nous notons e. Dans le cas où les éléments diffusants sont N cylindres d'axes parallèles, le rapport de Rayleigh (composante II) s'écrit (p. 20) :

$$R_{II} = \frac{N^2 \pi^2 W^2}{\lambda^4} (m-1)^2 F^2(2ka \sin \theta \sin \beta) E^2(kl \sin \theta \cos \beta)$$

Lorsque les conditions de réflexion sont réalisées,  $\beta = 90^\circ$  et la fonction E(u) est égale à 1. Mais, lorsque les conditions de réflexion ne sont plus rigoureusement réalisées, on peut écrire :

$$\beta = \frac{\pi}{2} + \epsilon \quad \text{d'où} \quad \begin{aligned} \sin \beta &= \cos \epsilon \\ \cos \beta &= \sin \epsilon \end{aligned}$$

(dans le cas du maximum 2 B où  $\gamma = 0$ )

Lors d'une petite rotation du cristal autour de la position d'un maximum,  $\epsilon$  reste petit. La fonction F varie peu, et c'est la variation de la fonction E ( $k l \sin \theta \sin \beta$ ) qui détermine la forme du maximum. La largeur à mi-hauteur  $\epsilon$  est telle que :

$$E^2 \left( \frac{2 \pi l}{\lambda_1} \sin \theta \sin \epsilon \right) = 0,5$$

c'est-à-dire :

$$\frac{2 \pi l}{\lambda_1} \sin \theta \sin \epsilon = 1,4$$

La valeur expérimentale de l'angle  $\epsilon$  pour  $2 \theta = 120^\circ$  nous permet de déterminer la longueur l des particules cylindriques. Le tableau ci-dessous montre que l'on rend compte ainsi de l'élargissement des maximums aux petits angles de diffusion.

|                    |            |               |             |             |               |               |            |            |
|--------------------|------------|---------------|-------------|-------------|---------------|---------------|------------|------------|
|                    | $2 \theta$ | $135^\circ$   | $120^\circ$ | $105^\circ$ | $90^\circ$    | $75^\circ$    | $60^\circ$ | $45^\circ$ |
| $\epsilon$ mesuré  |            | $1^\circ 30'$ | $2^\circ$   | $2^\circ$   | $2^\circ$     | $2^\circ 30'$ | $4^\circ$  | $7^\circ$  |
| $\epsilon$ calculé |            | $2^\circ$     | $2^\circ$   | $2^\circ$   | $2^\circ 30'$ | $3^\circ$     | $4^\circ$  | $6^\circ$  |

Comparaison des mesures aux différentes  
longueurs d'onde

|                                                                                      |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 \text{ \AA}$                                                              | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $A = F^2(u) [1 - F(2u)]$                                                             | 0,42  | 0,37  | 0,35  |
| $B = [(\Delta n_2 - \Delta n_3) S_2 F_1 + \Delta n_3 S F_2]^2$<br>(unité arbitraire) | 4,5   | 4,4   | 4,1   |
| $\lambda^{\frac{1}{4}} R_{\text{mes}}$<br>(unité arbitraire)                         | 1,7   | 1,7   | 1,5   |
| $\lambda^{\frac{1}{4}} R_{\text{mes}} / A$                                           | 4     | 4,6   | 4,3   |
| $\lambda^{\frac{1}{4}} R_{\text{mes}} / B$                                           | 3,8   | 3,9   | 3,7   |

$$2 \theta = 135^\circ$$

Tableau VI - 3

Tableau VI - 3 (suite)

|                                                |       |       |       |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 \text{ \AA}$                        | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| A                                              | 0,160 | 0,099 | 0,086 |
| B<br>(unité arbitraire)                        | 0,75  | 0,48  | 0,46  |
| $\lambda^4 R_{\text{mes.}}$ (unité arbitraire) | 0,95  | 0,51  | 0,48  |
| $\lambda^4 R_{\text{mes.}} / A$                | 0,60  | 0,52  | 0,56  |
| $\lambda^4 R_{\text{mes.}} / B$                | 1,2   | 1,0   | 1,05  |

$$2 \theta = 45^\circ$$

|                                                   |       |       |       |
|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 \text{ \AA}$                           | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| A                                                 | 0,35  | 0,28  | 0,27  |
| B<br>(unité arbitraire)                           | 0,15  | 0,11  | 0,10  |
| $\lambda^4 R_{\text{mes.}}$<br>(unité arbitraire) | 1,6   | 1,2   | 1,1   |
| $\lambda^4 R_{\text{mes.}} / A$                   | 4,6   | 4,3   | 4,1   |
| $\lambda^4 R_{\text{mes.}} / B$                   | 1,1   | 1,1   | 1,1   |

$$2 \theta = 90^\circ$$

a<sub>4</sub> - Comparaison des deux modèles proposés -

L'ensemble des résultats expérimentaux ne nous permet pas de choisir l'un des deux modèles de préférence à l'autre.

Dans le cas où l'on fait intervenir les corrélations entre les ondes diffusées par deux particules cylindriques voisines, nous pouvons donner un ordre de grandeur du nombre par  $\text{cm}^3$  de ces particules.

$$N W' = 1 \text{ d'où } N \approx 10^{13} / \text{cm}^3$$

La distance moyenne entre deux particules cylindriques voisines serait donc de l'ordre du micron. C'est l'ordre de grandeur de la distance qui sépare 2 particules voisines le long d'une dislocation ou d'un joint de grains ainsi que l'indique l'observation ultramicroscopique d'échantillons de même origine.

C'est pourquoi, bien que rien ne permette de rejeter absolument l'hypothèse de cylindres inhomogènes, nous pensons que le modèle des particules cylindriques homogènes assez rapprochées les unes des autres représente bien la réalité.

b) Etude des éléments diffusants sensiblement parallèles à une direction  $\langle 100 \rangle$

Le seul cas d'observation dans lequel n'interviennent que des éléments diffusants parallèles à la direction  $\langle 100 \rangle$  est le cas 3 C du tableau C.

La composante II de ces maximums est très mal définie. Il est par contre possible d'étudier la composante ii. Le diagramme de diffusion correspondant à cette composante est celui de la figure VI-47. La constatation la plus importante qui peut être faite est que la valeur du flux lumineux diffusé à angle droit n'est pas négligeable.

Deux hypothèses permettent d'interpréter cette propriété :

1ère hypothèse : l'indice relatif du milieu qui constitue l'élément diffusant est nettement différent de 1. La théorie rigoureuse de la diffusion de la lumière (p. 27) montre que l'intensité diffusée à angle droit pour la composante ii augmente très vite avec les dimensions de la particule.

2ème hypothèse : l'indice relatif de l'élément diffusant est voisin de 1, mais le matériau qui le constitue est anisotrope (p. 31).

L'étude de la fraction du flux lumineux diffusé indépendante de l'orientation dans le cas du cylindre A (Fig. VI-48) permet de justifier la seconde hypothèse. En effet, dans ce cas, le fond continu est dû, d'une part aux éléments à symétrie sphérique et d'autre part aux éléments parallèles à la direction  $[001]$  qui restent perpendiculaires au plan de diffusion (tableau A). La composante ii est alors pratiquement nulle pour l'angle de diffusion  $2\theta = 90^\circ$ . Ceci est incompatible avec la première hypothèse.

Nous supposerons donc que chaque élément diffusant est une particule cylindrique homogène anisotrope, d'axe parallèle à la direction  $\langle 100 \rangle$  de rayon petit devant la longueur d'onde ; l'hypothèse que l'ellipsoïde des indices associé au matériau est de révolution autour de l'axe de la particule nous permettra d'interpréter les résultats expérimentaux. Cette hypothèse est susceptible de plusieurs vérifications :

#### b<sub>1</sub> - Comparaison des cas 1 B et 3 C -

Le calcul des rapports de Rayleigh  $R_{II}$  et  $R_{ii}$  relatifs à ce modèle, en fonction des susceptibilités  $\overline{\chi} + \Delta\chi_1$  parallèle à l'axe du cylindre et  $\overline{\chi} + \Delta\chi_0$  perpendiculaire à cet axe fournit (23 p. 35) :

$$R_{II} = \frac{N' \pi^2 V^2}{2 \bar{n}^4 \lambda^4} (\Delta\chi_0 \cos^2 \gamma + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma)^2$$

$$R_{ii} = \frac{N' \pi^2 V^2}{2 \bar{n}^4 \lambda^4} \left( \frac{\Delta\chi_0 - \Delta\chi_1}{2} \cos^2 \gamma + \frac{\Delta\chi_0 (1 + \sin^2 \gamma) + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma}{2} \cos^2 2\theta \right)^2$$

où  $N'$  est le nombre de particules par unité de volume  
et  $V$  le volume d'une particule.

Montrons qu'il est possible de rendre compte des maximums de flux  
lumineux diffusé relatifs aux cas 1 B et 3 C. Le plan de "réflexion" est alors  
un plan  $\{110\}$ .

Comme nous l'avons signalé antérieurement, les résultats expérimentaux  
ne peuvent s'interpréter quantitativement qu'en supposant les éléments diffusants  
légèrement désorientés par rapport à la direction  $\langle 100 \rangle$ . Soit  $N'_1$  le nombre  
par  $\text{cm}^3$  de ces éléments diffusants qui interviennent lorsque le plan de ré-  
flexion est un plan  $\{100\}$ .

Les maximums de diffusion théoriques et expérimentaux sont indiqués  
tableau VI-4.

|                        |                                                  |                                                  |                             |
|------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
|                        | $R_{ii}$                                         | $R_{ii}$                                         |                             |
|                        | (maximums 1 B)                                   | (maximums 3 C)                                   | $R_{ii}(\gamma = 0)$        |
|                        | $\gamma = 35^\circ$                              | $\gamma = 0$                                     | $R_{ii}(\gamma = 35^\circ)$ |
| Valeurs théoriques     | $\frac{N'_1 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{9}$ | $\frac{N'_1 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$ | 2,2                         |
|                        | (unité arbitrai-<br>re)                          | (unité arbitrai-<br>re)                          |                             |
| Valeurs expérimentales | $0,10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$             | $0,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$             | 2,5                         |

Tableau VI-4.

Comparaison des maximums 1 B et 3 C.

b<sub>2</sub> - Comparaison des maximums de diffusion relatifs aux cas 1 A et 1 C.

Les éléments diffusants d'axes voisins de la direction  $\langle 001 \rangle$  sont situés dans un plan de réflexion  $\{100\}$ . Leur nombre  $N'_2$  par unité de volume n'est pas forcément égal au nombre  $N'_1$  précédent.

Les résultats expérimentaux relatifs à ces deux cas d'observation sont indiqués tableau VI-5.

Dans le cas des maximums 1 C, les deux familles d'éléments  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$  interviennent simultanément ; lorsqu'on fait l'hypothèse (hypothèse a) que chaque élément diffusant cylindrique est indépendant des autres éléments, le rapport de Rayleigh  $R_{11}$  calculé pour  $2\theta = 90^\circ$  est deux fois plus faible que dans le cas du maximum 1 A. Ceci est en désaccord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons donc supposé (hypothèse b) que les éléments cylindriques constituent, au minimum, des paires, chaque paire résultant de l'association d'un cylindre d'axe parallèle à la direction  $\langle 001 \rangle$  et d'un cylindre d'axe parallèle à la direction  $\langle 010 \rangle$ . Autrement dit, chaque édifice diffusant posséderait 4 branches.

Lorsqu'on suppose que les rayonnements diffusés par deux paires quelconques sont incohérents, on constate que les valeurs des rapports de Rayleigh  $R_{11}$  pour  $2\theta = 90^\circ$  sont égales dans les cas des maximums 1 A et 1 C (tableau VI-5). C'est bien le résultat expérimental.

$$b_3 - \text{Détermination du rapport } \frac{N'_1}{N'_2}$$

Si l'on compare les résultats obtenus dans le cas des maximums 3 C et 1 A on obtient les résultats indiqués tableau VI-6.

|                                                                                   |                                                  |                                                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cas d'observation                                                                 | 1 A<br>$\gamma = 0$                              | 1 C<br>$\gamma = 45^\circ$                                                                                                       |
| Nombre d'éléments dif-<br>fusants d'axes paral-<br>lèles à une direction<br><100> | $N'_2$                                           | $2 N'_2$                                                                                                                         |
| $10^5 R_{ii} \text{ cm}^{-1}$<br>expérimental                                     | 0,75                                             | 0,75                                                                                                                             |
| $R_{ii}$ calculé<br>(unité arbitraire)                                            | $\frac{N'_2 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$ | Hypothèse a : $\frac{N'_2 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{8}$<br>Hypothèse b : $\frac{N'_2 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$ |

Tableau VI - 5

Comparaison des maximums 1 A et 1 C

|                                                    |                                                  |                                                  |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Cas d'observation                                  | 3 C<br>$\gamma = 0$                              | 1 A<br>$\gamma = 0$                              |
| Plan de "réflexion"                                | {110}                                            | {100}                                            |
| $R_{ii}$ calculé                                   | $\frac{N'_1 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$ | $\frac{N'_2 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$ |
| $10^5 R_{ii}$ expérimental<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | 0,25                                             | 0,75                                             |

Tableau VI - 6

Comparaison des maximums 3 C et 1 A

On en déduit pour le rapport  $\frac{N'_1}{N'_2}$  une valeur de l'ordre de  $1/3$  :

Le nombre des éléments cylindriques anisotropes voisins de la direction  $[001]$  serait donc trois fois plus grand dans un plan  $(010)$  que dans un plan  $(110)$ . La répartition des cylindres autour de la direction  $[001]$  n'est pas de révolution.

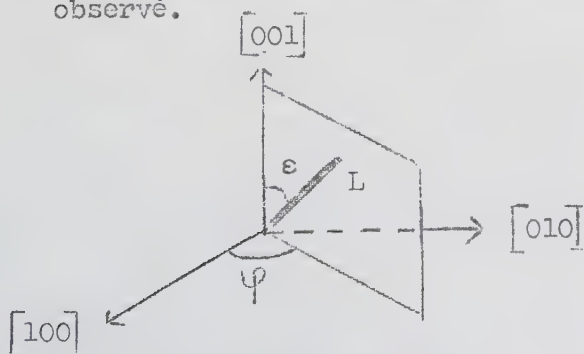
Cette désorientation des éléments diffusants a pour effet d'élargir les maximums de diffusion.

Deux facteurs déterminent la largeur des maximums de diffusion dus à la présence d'éléments diffusants cylindriques :

- la longueur des cylindres : l'effet qui en résulte dépend de l'angle de diffusion (p. 22)
- la désorientation des éléments diffusants par rapport à la direction moyenne : l'élargissement du maximum qui en résulte est indépendant de l'angle de diffusion.

Les enregistrements du flux lumineux diffusé en fonction de l'orientation du cristal (Fig. VI-14 à VI-22) montrent que la largeur des maximums  $3C$  ne dépend pas de l'orientation (la largeur à mi-hauteur reste de l'ordre de  $25^\circ$ ). Elle dépend pas non plus du plan de "réflexion" actif comme le montre la comparaison des composantes  $i$  des flux lumineux diffusés à  $90^\circ$  dans les cas des maximums  $1C$  et  $3C$ .

Nous pensons donc que dans ce cas, la désorientation des éléments diffusants anisotropes par rapport à la direction  $\langle 001 \rangle$  est à l'origine de l'effet observé.

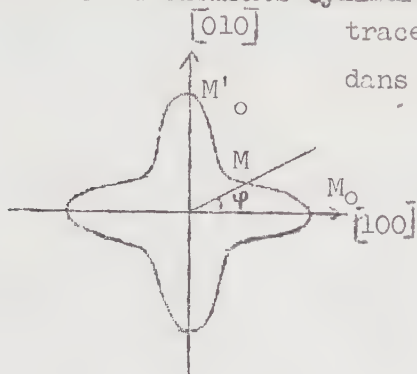


Repérons la position d'un élément diffusant  $L$  par ses coordonnées sphériques  $\varphi$  et  $\varepsilon$  (Fig. VI-49)

Fig. VI - 49

Les résultats expérimentaux précédents sont compatibles avec la répartition indiquée ci-dessous :

La figure VI-50 représente la variation en fonction de  $\varphi$  du nombre par  $\text{cm}^3$   $N'$  d'éléments cylindriques d'axes parallèles au plan P.



Le résultat 
$$\frac{N'_1}{N'_2} = \frac{1}{3}$$

se traduit par

$$|\vec{OM_0}| = 3 |\vec{OM}| (\varphi = 45^\circ)$$

Fig. VI - 50

$b_{ii}$  - Détermination du rapport 
$$\frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_1}$$

L'étude de la composante  $i i$  du diagramme de diffusion relatif au maximum 3 C permet en principe de déterminer la valeur du rapport 
$$\frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_1}$$

$R_{ii}$  s'annule en effet (25 p.35) lorsque l'angle de diffusion prend la valeur  $2\theta_0$  telle que :

$$\text{tg}^2 \theta_0 = \frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_0 \sin^2 \gamma + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma}$$

Dans les cas du maximum 3 C,  $\gamma = 0$

d'où 
$$\frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_1} = \text{tg}^2 \theta_0$$

Le diagramme de diffusion relatif à ce maximum (Fig. VI-47) montre que  $2\theta_0$  est supérieur à  $120^\circ$ ,

soit 
$$\frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_1} > 3$$

C) Interprétation des diagrammes de diffusion relatifs aux différents maximums :

Etude du diagramme de diffusion relatif au maximum 1 B (Fig. VI-55)

Nous avons déjà indiqué que, dans le cas du maximum 1 B, il intervient  $N$  éléments diffusants isotropes d'axe  $\langle 110 \rangle$  et  $N'_1$  éléments diffusants anisotropes d'axe  $\langle 100 \rangle$  faisant avec le plan de diffusion un angle voisin de  $35^\circ$ .

L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que l'intensité du flux lumineux diffusé est égale à la somme des intensités des flux diffusés par chaque ensemble d'éléments diffusants. Cette hypothèse, en fait ne rend pas compte des résultats expérimentaux (Fig. VI-56).

Nous avons supposé qu'il faut tenir compte des corrélations possibles entre les rayonnements diffusés par les deux types de particules.

Le calcul montre que le rapport de Rayleigh  $R_c$  s'écrit alors (p.42) :

$$R_c = R_{1c} + R_{2c} - R_3$$

où  $R_{1c}$  est le rapport de Rayleigh calculé pour l'ensemble des éléments diffusants d'orientation  $\langle 110 \rangle$ .

$R_{2c}$  est le rapport de Rayleigh calculé pour l'ensemble des éléments diffusants anisotropes.

$R_3$  est un terme qui tient compte des corrélations possibles entre les ondes diffusées par les deux types de particules.

$$R_3 = 2 \sqrt{N N'} \sqrt{R_1 R_2} \frac{1}{V} \int_{V - V_{kh}} \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

où  $V$  est le volume unité.

$R_1$  et  $R_2$  sont les rapports de Rayleigh que l'on calculerait pour chacun des ensembles d'éléments diffusants supposés indépendants.

$V_{kh}$  est le volume limitant autour du centre d'une particule  $k$  d'orientation  $\langle 110 \rangle$  l'ensemble des points à l'intérieur duquel on ne peut pas trouver le centre d'une particule  $h \langle 100 \rangle$ .

A partir des résultats fournis par la figure VI-57 et les figures VI-51 à VI-54, il est possible de déterminer  $R_1$  et  $R_2$ .

Il est possible de rendre compte de l'ordre de grandeur de nos résultats expérimentaux en supposant que dans tous les cas le volume  $V_{kh}$  est celui d'un cylindre de paramètre de taille  $x = 1,5$

On a alors :

$$R_3 = - 2 \sqrt{N N'} \sqrt{R_1 R_2} V_{kh} F (2 x \sin \theta)$$

où  $F$  est la fonction définie p. 20.

L'accord avec les valeurs expérimentales des composantes II et III du diagramme de diffusion relatif aux maximums 1 B est réalisé lorsqu'on pose :

$$\sqrt{N N'} V_{kh} = 0,5 \quad (\text{Fig. VI- 58 VI-59})$$

Les hypothèses qui viennent d'être faites seront justifiées par le fait que pour d'autres cas d'observation l'expression  $\sqrt{N N'} V_{kh}$  est toujours du même ordre de grandeur.

#### Etude du diagramme de diffusion relatif au maximum 3 C (Fig. VI-60)

$N'_1$  éléments anisotropes d'axes parallèles à une direction  $\langle 100 \rangle$  déterminent l'existence de ce maximum. En raison de ce qui précède, il faut tenir compte des corrélations possibles entre les ondes diffusées par ces  $N'_1$  éléments

anisotropes et par les  $N$  éléments isotropes perpendiculaires au plan de diffusion qui interviennent simultanément.

Le rapport de Rayleigh relatif au maximum 3C est alors représenté par l'expression suivante :

$$R = R_2 - 2 \sqrt{N N'_1} \sqrt{R_1 R_2} V_{kh} F(2x \sin \theta)$$

Nous indiquons figure VI-60 le diagramme de diffusion calculé pour  $\sqrt{N N'_1} V_{kh} = 0,2$

#### Etude du diagramme de diffusion relatif au maximum 2 A.

Le maximum 2 A est déterminé par la présence de  $N$  éléments d'axes parallèles à la direction  $\langle 110 \rangle$ . Mais il faut tenir compte des corrélations entre les ondes diffusées par ces  $N$  éléments et les  $N'_1$  éléments anisotropes perpendiculaires au plan de diffusion, situés dans le même plan de réflexion.

Le diagramme, figure VI-61, a été obtenu pour  $\sqrt{N N'_1} V_{kh} = 0,2$ .

Dans ce cas, l'accord avec les résultats expérimentaux est peu satisfaisant.

#### Etude du diagramme de diffusion relatif au maximum 1 A. (Fig. VI-62).

Le cas du maximum 1 A est plus compliqué. En effet, la diffusion totale observée lorsqu'un plan (010) est "plan de réflexion" est due à trois causes distinctes (Fig. VI-63).

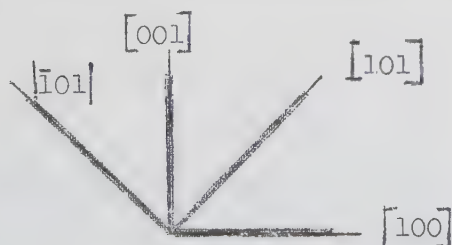


Fig. VI - 63

Eléments diffusants cylindriques d'un plan (010)

- 1) Diffusion par  $N_s$  éléments sphériques.
- 2) Diffusion par 2  $N$  éléments cylindriques isotropes ( $N$  éléments  $[101]$  et  $N$  éléments  $[\bar{1}01]$ )
- 3) Diffusion par  $N'_2$  éléments anisotropes  $[100]$  et  $N'_2$  éléments anisotropes  $[001]$ .

Parmi les  $N'_2$  éléments anisotropes parallèles à la direction  $[001]$ ,  $N'$  fournissent un flux lumineux diffusé indépendant de l'orientation du cristal ; cette contribution s'ajoute à celle des  $N_s$  éléments sphériques.

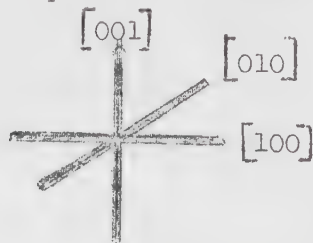
Nous rendons compte du diagramme de diffusion expérimental à partir des hypothèses suivantes :

- Les 2 N éléments isotropes  $[101]$  et  $[\bar{1}01]$  constituent N paires de 2 éléments perpendiculaires entre eux. L'amplitude de l'onde diffusée par 1 paire s'obtient en faisant la somme des amplitudes des ondes diffusées par chacun des 2 éléments qui la constituent. Il faut tenir compte des corrélations entre les ondes diffusées par les N paires.

- Les éléments anisotropes constituent  $N'_2$  paires d'éléments perpendiculaires l'un à l'autre (p. 93). L'amplitude de l'onde diffusée par chaque paire s'obtient en faisant la somme des amplitudes des ondes diffusées par chaque élément.

Le plan de diffusion étant ici un plan (001), les plans (010) et  $(\bar{1}00)$  jouent des rôles identiques : on observe un maximum la chaque fois que l'un ou l'autre de ces plans est un plan de réflexion.

Ceci implique, lorsqu'on suppose les axes des éléments anisotropes strictement orientés dans les directions  $[100]$  que chaque élément  $[001]$  est lié, d'une part à un élément  $[100]$  d'autre part à un élément  $[010]$ .



Autrement dit, chaque édifice posséderait 6 branches.

(Fig. VI-64)

Fig. VI - 64

Modèle d'édifice anisotrope

Nous supposons que les corrélations entre les ondes diffusées par ces différents édifices anisotropes sont négligeables

On a alors :

$$R_c = R_{1c} + R_{2c} + R_3 - R'$$

où

$R_c$  est le rapport de Rayleigh relatif au maximum 1 A,

$R_{1c}$  est le rapport de Rayleigh relatif aux N paires d'éléments cylindriques isotropes.

$R_{2c}$  le rapport de Rayleigh relatif aux  $N'_2$  paires d'éléments cylindriques anisotropes parallèles au plan de diffusion.

$R'$ , le rapport de Rayleigh relatif à  $N'_1$  éléments anisotropes perpendiculaires au plan de diffusion.

et,

$$R_3 = 2 \sqrt{N N'_2} \sqrt{R_1 R_2} V_{kh} F(2x \sin \theta)$$

$R_1$  et  $R_2$  sont les rapports de Rayleigh que l'on calculerait pour N paires d'éléments isotropes et  $N'_2$  paires d'éléments anisotropes en négligeant les corrélations.

Nous indiquons (Fig. VI-65 et VI-66) la comparaison entre les valeurs des composantes ii et II du diagramme de diffusion calculées à partir de ce modèle et les valeurs expérimentales. Un assez bon accord pour les composantes ii est obtenu en posant  $\sqrt{N N'_2} V_{kh} = 0,5$ , soit  $\sqrt{N N'_1} V_{kh} \simeq 0,3$

Etude du diagramme de diffusion relatif au maximum 1 C (Fig. VI-67)

Ces mêmes hypothèses permettent de calculer le diagramme de diffusion théorique relatif au maximum 1 C. (Fig. VI-68 et VI-69)

Il faut tenir compte du fait que N éléments cylindriques isotropes d'axe  $[110]$  perpendiculaires au plan de diffusion interviennent en dehors des positions des maxima dans la détermination de la fraction du flux lumineux diffusé indépendante de l'orientation.

Un bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales des rapports de Rayleigh  $R_{ii}$  est obtenu pour :

$$\sqrt{N N'_2} V_{kh} = 0,5$$

soit

$$\sqrt{N N'_1} V_{kh} = 0,3$$

Les valeurs de  $\sqrt{N N'}$   $V_{kh}$  déterminées à l'aide de ce modèle sont comprises entre les deux valeurs extrêmes 0,2 et 0,5.

|                       |           |           |       |       |       |
|-----------------------|-----------|-----------|-------|-------|-------|
| : Cas d'observation   | : 1 B     | : 3 C     | : 2 A | : 1 A | : I C |
| : plan de "réflexion" | : { 110 } | : { 100 } |       |       |       |
| : N N'1               | : 0,5     | : 0,2     | : 0,2 | : 0,3 | : 0,3 |
| : Vkh                 |           |           |       |       |       |

Remarque :

Pour interpréter les résultats expérimentaux relatifs au maximum 2 C, nous avons supposé que les corrélations entre les ondes diffusées par les édifices constitués de 2 éléments cylindriques d'axes parallèles à une direction  $\langle 101 \rangle$  sont négligeables lorsque ces édifices ne sont pas parallèles à un même plan de type { 100 }.

Par contre, lorsqu'ils sont parallèles à un même plan de type { 100 }, il faut tenir compte des corrélations possibles. (cas 2 B, 1 A, 1 C)

Cela revient à dire que la distance moyenne entre deux édifices voisins parallèles à un même plan { 100 } est de l'ordre du micron. Elle est plus grande lorsqu'il s'agit d'édifices parallèles à des plans différents.

A l'échelle microscopique, le cristal ne serait donc pas homogène. Certaines régions seraient favorables à la concentration d'édifices parallèles à un plan { 100 } privilégié.

d) Interprétation des dédoublements de certains maximums.

Les interprétations que nous venons de donner des **diagrammes** de diffusion relatifs aux différents maximums nous permettent maintenant d'expliquer les "dédoublements" de certains maximums (1 A, 2 A, 1 B, 1 C) que l'on observe aux petits angles de diffusion. (Fig. VI-14 à VI-22).

Examinons par exemple le cas du maximum 2 B;  $N'_1$  éléments cylindriques anisotropes d'axe voisin d'une direction  $\langle 100 \rangle$  et  $N$  éléments isotropes d'axe parallèle à une direction  $\langle 110 \rangle$  déterminent l'existence de ce maximum.

Si les flux lumineux diffusés par ces différents éléments étaient indépendants, le flux lumineux total diffusé serait égal à la somme des flux lumineux diffusés par chacun des 2 ensembles d'éléments (Fig. VI-72).

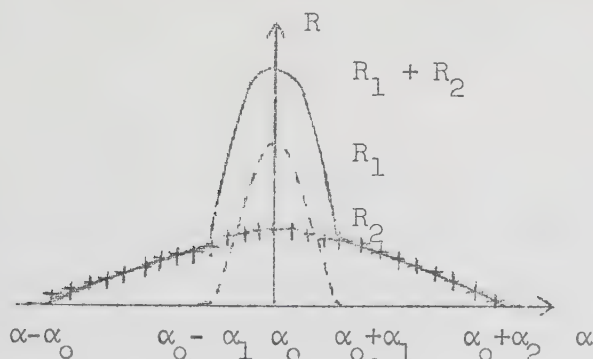


Fig. VI - 72

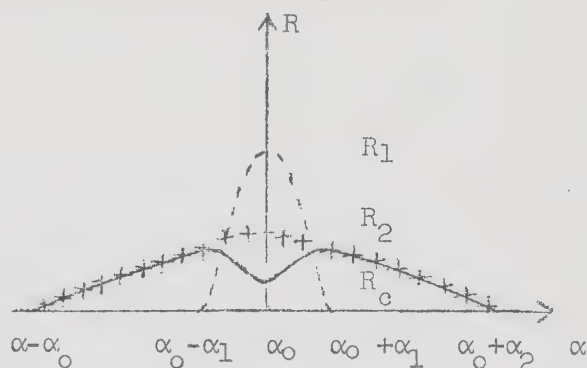


Fig. VI - 73

++++++ : rapport de Rayleigh de la diffusion par  $N'_1$  éléments d'orientation voisine de  $\langle 100 \rangle$

----- : rapport de Rayleigh de la diffusion par  $N$  éléments d'orientation  $\langle 110 \rangle$

———— : somme des rapports de Rayleigh des 2 ensembles d'éléments  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  (Fig. VI-72).

———— : rapport de Rayleigh de la diffusion globale observée.

(Fig. VI-73).

Soit  $\alpha_0$  la valeur de l'angle  $\alpha$  pour laquelle on obtient un maximum 1 B lorsque l'angle de diffusion est  $2\theta$ .

Lorsque  $\alpha_0 - \alpha_2 < \alpha < \alpha_0 + \alpha_1$  ou  $\alpha_0 + \alpha_1 < \alpha < \alpha_0 + \alpha_2$  (la signification de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  est indiquée figure VI-73), une partie des éléments anisotropes désorientés par rapport à la direction  $\langle 100 \rangle$  contribue à la diffusion.

Au contraire, lorsque la condition  $\alpha_0 - \alpha_1 < \alpha < \alpha_0 + \alpha_1$  est réalisée, les 2 types d'éléments interviennent simultanément. Les corrélations entre les différents types d'éléments se traduisent, comme nous l'avons vu plus haut, par une diminution importante du flux lumineux diffusé globalement.

Il en résulte le "dédoublément" du maximum que nous observons dès que le flux lumineux global diffusé par l'ensemble est inférieur à celui que diffuseraient les éléments d'orientation moyenne  $\langle 100 \rangle$  s'ils étaient seuls. (Fig. VI-73).

Un tel phénomène ne peut avoir lieu que lorsque des éléments isotropes d'orientation  $\langle 110 \rangle$  et des éléments anisotropes d'orientation moyenne  $\langle 100 \rangle$  se trouvent simultanément dans les conditions de réflexion, ce qui exclut les cas des maximums 2 B et 2 C: Ceci est bien conforme aux résultats expérimentaux (tableau B et C).

e) Interprétation des diagrammes de diffusion relatifs au fond continu dans le cas des échantillons A et C:

Nous avons déjà étudié le cas de l'échantillon B où, seuls les édifices à symétrie sphérique contribuent à la diffusion indépendante de l'orientation (p. 78).

Dans le cas des échantillons A et C, des éléments perpendiculaires au plan de diffusion interviennent comme nous l'avons déjà signalé:

$N_I^1$  éléments anisotropes d'orientation  $\langle 100 \rangle$  dans le cas du cristal A.

N éléments isotropes d'orientation  $\langle 110 \rangle$  dans le cas du cristal C.

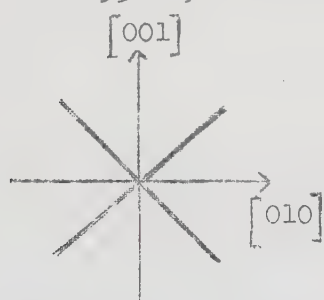
Les effets de corrélation entre les éléments sphériques et les éléments orientés sont certainement peu importants puisqu'on rend assez bien compte des diagrammes de diffusion expérimentaux en supposant que l'intensité du flux lumineux diffusé est égale à la somme des intensités des flux lumineux que diffuserait chaque ensemble de particules seul ( fig. VI-70 et VI-71).



En résumé, nous avons montré que l'on peut rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux en supposant que les éléments responsables de la diffusion de la lumière dans ce cristal de chlorure de sodium, appartiennent à l'une des 3 catégories suivantes :

1) des édifices sphériques isotropes d'indice proche de l'indice moyen du cristal : leur rayon est de l'ordre de  $700 \text{ \AA}$  et ils sont répartis au hasard dans le cristal.

2) des précipités cylindriques isotropes d'orientation  $\langle 110 \rangle$  de rayon de l'ordre de  $350 \text{ \AA}$ , d'indice voisin de celui du cristal.



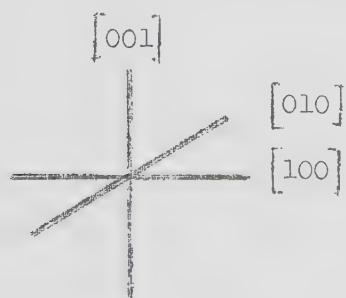
Ils forment, dans les plans  $\{100\}$  des édifices à 4 branches.

(Fig VI-74)

Fig. VI - 74

Modèle d'édifice isotrope.

3) des précipités cylindriques anisotropes formant des édifices à 6



branches. Leurs directions moyennes sont celles des axes cristallographiques du chlorure de sodium.

(Fig. VI-75)

Ces édifices sont légèrement désorientés par rapport à cette orientation moyenne.

Fig. VI - 75.

Modèle d'édifice anisotrope.

On peut penser que les précipités orientés représentent le stade initial de la formation d'une nouvelle phase cristalline à l'intérieur du réseau de chlorure de sodium. A la différence des édifices à symétrie sphérique, ils se forment au voisinage des dislocations et des joints de grains.

## VI - E - Etude des résultats des traitements thermiques effectués sur le cristal A

Le cristal A a été porté pendant plusieurs heures à des températures déterminées, puis trempé jusqu'à la température ordinaire. Il a été maintenu à chacune de ces températures 2 heures lors d'une première expérience, 18 heures au cours d'une seconde opération.

Nous avons déjà signalé que, lorsque la température reste inférieure à 400° C, on n'observe aucune modification du flux lumineux diffusé. Les premières modifications n'apparaissent que lorsque la température de chauffage atteint 400° C.

### 1) Résultats d'un chauffage à 400° C suivi d'une trempe.

#### a) Durée du chauffage : 2 heures.

La brusque diminution de l'intensité diffusée, s'accompagne de la disparition progressive des maximums 1 A et 2 A que nous avons attribués à des édifices cylindriques (Courbe 1. Fig. VI-23).

Ce stade correspond à la première phase de la dissolution des précipités observée en ultra-microscopie (p. 67).

Il subsiste un flux lumineux diffusé indépendant de l'orientation dont nous avons déterminé le diagramme de diffusion (Fig. VI-76) : la loi de Rayleigh-Gans  $R_{II} = R_{II} \cos^2 2\theta$  est bien vérifiée, ce qui montre que l'indice relatif des centres diffusants est proche de 1. On obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux en supposant que les éléments diffusants sont des sphères d'indice relatif  $m_2$  voisin de 1 et de rayon  $\alpha_2 = 390 \text{ \AA}$ .

Nous indiquons figure VI-76 les points théoriques calculés pour  $N_2 (m_2 - 1)^2 = 0,84 \cdot 10^6 / \text{cm}^3$ ,  
où  $N_2$  est le nombre par  $\text{cm}^3$  d'éléments diffusants sphériques.

Les résultats des mesures du rapport de Rayleigh  $R_{II}$  ( $2\theta = 90^\circ$ ) pour différentes longueurs d'onde sont en accord avec ce modèle : le rapport

$\lambda^4 R(\lambda) / G^2 \left( \frac{4\pi a_2}{\lambda} \sin 45^\circ \right)$  est indépendant de  $\lambda$  (Tableau VI-7) .

|                                                             |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 (\text{\AA})$                                    | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $\lambda^4 R_{II}$ (unité arbitraire)                       | 28,9  | 32,9  | 37,1  |
| $G^2 \left( \frac{4\pi a_2}{\lambda} \sin 45^\circ \right)$ | 69    | 85    | 86    |
| $\lambda^4 R_{II} / G^2$                                    | 42    | 39    | 43    |

Tableau VI - 7

b) Durée du chauffage : 18 heures.

Les maximums de diffusion disparaissent complètement (courbe 2. Fig. VI-23). Le diagramme de diffusion que l'on obtient alors est indiqué figure VI-77 . La détermination de la composante ii du diagramme de diffusion est peu précise, surtout au voisinage de  $2\theta = 90^\circ$ .

Aux erreurs d'expérience près, la composante II du rapport de Rayleigh ne dépend pas de l'angle de diffusion.

Un tel diagramme de diffusion peut être attribué à un ensemble d'éléments diffusants sphériques de rayon  $a_3$  inférieur ou égal à 250 Å (p. 16).

Le rapport de Rayleigh  $R_{II}$  est alors proportionnel à  $\frac{1}{\lambda^4}$  : c'est bien

ce que montrent les résultats indiqués ci-dessous :

|                                                |       |       |       |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 (\text{\AA})$                       | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $R_{II} \cdot \lambda^4$<br>(unité arbitraire) | 376   | 378   | 370   |

Dans ce cas, les résultats expérimentaux ne nous apportent aucun renseignement sur la valeur de l'indice relatif  $m_3$  des éléments diffusants.

La valeur absolue du rapport de Rayleigh que l'on mesure ici est environ 5 fois plus grande que celle que l'on calculerait pour les ondes d'agitation thermique du cristal. En tenant compte de cette contribution, nous pouvons déterminer le rapport de Rayleigh caractérisant la diffusion à  $90^\circ$  par les éléments diffusants :  $R_{II} (2\theta = 90^\circ) = 4.10^{-7} \text{ cm}^{-1}/$

Si nous supposons qu'il s'agit de sphères d'indice voisin de 1 et de rayon  $\alpha_3 = 250 \text{ \AA}$ , dont le nombre par  $\text{cm}^3$  est  $N_3$ , cette valeur du rapport de Rayleigh à  $90^\circ$  nous permet de déterminer  $N_3 (m-1)^2 = 2,6 \cdot 10^6 / \text{cm}^3$ .

Les traitements thermiques à des températures supérieures à  $400^\circ \text{ C}$  (jusqu'à  $550^\circ \text{ C}$ ) suivis de trempe n'entraînent aucune variation nouvelle de l'intensité du flux lumineux diffusé. Lorsque la température est supérieure à  $600^\circ \text{ C}$ , il apparaît dans le cristal des failles visibles en ultramicroscopie qui modifient évidemment les résultats des mesures de diffusion. Nous avons veillé à ne pas dépasser sur l'échantillon A la température de  $550^\circ \text{ C}$ .

## 2) Recuit à $500^\circ \text{ C}$ suivi d'un refroidissement lent..

Après avoir subi les traitements thermiques que nous venons de décrire, le cristal A a été recuit à  $500^\circ \text{ C}$  puis refroidi à la vitesse de  $10^\circ \text{ C}$  par jour à température ordinaire.

Les études ultramicroscopiques décrites antérieurement (p. 67) nous faisaient espérer que ce traitement thermique ferait réapparaître des précipités le long des dislocations et des joints de grains. C'est ce que l'on observe ; d'autre part, la reprécipitation ne se produit pas de façon homogène dans l'ensemble du cristal. On peut distinguer deux régions nettement différentes que nous appellerons région 1 et région 2.

L'observation ultramicroscopique de la région 2 révèle l'existence d'éléments diffusants décorant les dislocations et les joints de grains. Ils se superposent à un fond diffusant uniforme.

Les résultats des mesures des flux lumineux diffusés globalement sont très différents selon que le volume diffusant est choisi dans l'une ou l'autre de ces régions.

### Région 1 :

L'intensité du flux lumineux diffusé est indépendante de l'orientation du cristal (Fig. VI-78). Le diagramme de diffusion que l'on obtient alors est indiqué figure VI-79.

La loi de Rayleigh-Gans est bien vérifiée, ce qui indique que l'indice relatif des centres diffusants est proche de l'unité. On peut rendre compte des résultats expérimentaux en supposant que les éléments diffusants sont des sphères d'indice relatif  $m_4$  voisin de 1 et de rayon  $a_4 = 275 \text{ Å}$ .

Nous indiquons figure VI-79, la courbe théorique obtenue à l'aide de ce modèle lorsqu'on pose  $N_4 (m_4 - 1)^2 = 148 \cdot 10^6 / \text{cm}^3$  (où  $N_4$  est le nombre par  $\text{cm}^3$  de sphères d'indice  $m_4$ ).

Les valeurs des rapports de Rayleigh mesurés à différentes longueurs d'onde sont compatibles avec ce modèle. C'est ce que montre le tableau ci-dessous où nous comparons les quantités  $\lambda^4 R_{II} (2 \theta = 90^\circ)$  et  $G^2 \left( \frac{4\pi a_4}{\lambda} \sin 45^\circ \right)$ .

Le rapport  $\lambda^4 R_{II} / G^2$  est indépendant de  $\lambda$  (Tableau VI-8).

|                                                             |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 (\text{Å})$                                      | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $G^2 \left( \frac{4\pi a_4}{\lambda} \sin 45^\circ \right)$ | 0,87  | 0,96  | 0,97  |
| $\lambda^4 R_{II} (2 \theta = 90^\circ)$                    | 0,42  | 0,47  | 0,47  |
| (unité arbitraire)                                          |       |       |       |
| $G^2 / \lambda^4 R_{II}$                                    | 2,08  | 2,04  | 2,06  |

Tableau VI - 8

Région 2 :

4 maximums se superposent à un fond diffusant indépendant de l'orientation du cristal (fig. VI-80).

Les positions de ces maximums . plan de "réflexion"  $\{100\}$  sont compatibles avec l'hypothèse de l'existence d'éléments diffusants cylindriques d'axes parallèles aux directions  $\langle 100 \rangle$

Nous avons établi les diagrammes de diffusion relatifs d'une part à la fraction du flux lumineux indépendant de l'orientation, d'autre part aux maximums (Fig. VI-81 et VI-82).

Le fait que la loi de Rayleigh-Gans soit bien vérifiée dans les deux cas montre que les éléments diffusants ont un indice relatif proche de 1.

L'inhomogénéité du cristal dans cette région rend malheureusement impossible l'interprétation quantitative des diagrammes de diffusion relatifs aux différents éléments diffusants.

L'étude de la variation du rapport de Rayleigh en fonction de la longueur d'onde de la lumière du faisceau incident nous fournit cependant quelques indications : le rapport de Rayleigh à  $90^\circ$  relatif à la fraction du flux lumineux diffusé indépendant de l'orientation est proportionnel à  $1/\lambda^4$ .

|   |                                |   |       |   |
|---|--------------------------------|---|-------|---|
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | ⋮     | ⋮ |
| ⋮ | $\lambda_0 \text{ Å}$          | ⋮ | 4 358 | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | 5 460 | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | 5 780 | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | ⋮     | ⋮ |
| ⋮ | $R_{II} (2 \theta = 90^\circ)$ | ⋮ | 16,9  | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | 15,3  | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | 15,0  | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | ⋮     | ⋮ |
| ⋮ | (unité arbitraire).            | ⋮ | ⋮     | ⋮ |
| ⋮ | ⋮                              | ⋮ | ⋮     | ⋮ |

Si nous supposons que les éléments diffusants sont des sphères d'indice  $m_5$  voisin de 1, leur rayon  $a_5$  est inférieur à 250 Å (p. 16).

La valeur du rapport de Rayleigh  $R_{II}$  pour  $2 \theta = 90^\circ$  nous permet de déterminer un ordre de grandeur de la quantité  $N_5 (m - 1)^2$  où  $N_5$  est le nombre moyen par unité de volume d'éléments diffusants sphériques.

En supposant, par analogie avec le cas de la région 1 que  $a_5 = 275 \text{ \AA}$  on trouve :  $N_5 (m-l)^2 \simeq 60 \cdot 10^6 / \text{cm}^3$ .

Les principaux résultats relatifs aux traitements thermiques effectués sur le cristal A sont regroupés tableau VI-9.

Les résultats essentiels sont les suivants :

- Les maximums du flux lumineux diffusé en fonction de l'orientation du cristal sont liés à l'existence de précipités observables en ultra-microscopie le long des joints de grains et des lignes de dislocation.

- Un traitement thermique à  $400^\circ \text{C}$  permet d'obtenir la dissolution de ces précipités. Cette dissolution est totale lorsque le traitement thermique est suffisamment long.

Une partie des impuretés mises en solution par le traitement thermique à  $400^\circ \text{C}$  se regroupe rapidement après une trempe à température ordinaire pour constituer des associations que l'on peut mettre en évidence par d'autres méthodes (39).

Le flux lumineux diffusé de très faible intensité que l'on mesure alors résulte de la superposition de plusieurs contributions :

- diffusion par les ondes d'agitation thermique.
- diffusion par les déformations du réseau associées aux dislocations.
- diffusion par les dipôles libres.
- diffusion par les associations d'impuretés dont nous venons de parler.

Les dimensions de ces associations sont trop faibles pour que les mesures du flux lumineux diffusé permettent de les préciser.

- Un traitement thermique à  $400^\circ \text{C}$  suivi d'un refroidissement lent permet d'obtenir la reprécipitation des impuretés sous la forme d'édifices de plus grandes dimensions. L'homogénéité de la reprécipitation dépend fortement de l'homogénéité de la température qui règne à l'intérieur du cristal.

On peut supposer que des édifices sphériques se forment d'abord : c'est ce que nous observons dans la région 1 du cristal A. Les édifices orientés se formeraient ensuite : c'est ainsi que dans la région 2, les deux types de précipités coexistent.

En faisant l'hypothèse que l'indice relatif  $m$  des édifices sphériques reste le même dans tous les cas, nous pouvons calculer les différentes valeurs que prend le rapport  $\frac{N_1}{N_s}$  à la suite des différents traitements thermiques.

( $N_s$  est le nombre par  $\text{cm}^3$  de précipités sphériques mis en évidence dans le cristal A avant tout recuit et les  $N_1$  sont les nombres par  $\text{cm}^3$  d'édifices sphériques mis en évidence après chacun des traitements thermiques.)

Les résultats obtenus sont indiqués tableau VI-9.

On peut penser que les édifices orientés se forment à partir des édifices sphériques. Ceci est en accord avec le fait que le nombre  $N_4$  des édifices sphériques de la région 1 est plus élevé que leur nombre  $N_5$  dans la région 2.

|                     |                       |                                          |                      |                       |
|---------------------|-----------------------|------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Traitement          | 20° C                 | Chauffage à 400° C<br>suivi d'une trempe | Refroidissement lent |                       |
| thermique           |                       | Durée du chauffage                       |                      |                       |
|                     | 2 heures              | 2 heures                                 | Région 1             | Région 2              |
| Observation         | Fond uniforme         | Disparition de                           | Fond diffusant       | Fond uniforme         |
| ultramicroscopique. | +                     | la                                       |                      | +                     |
|                     | Décoration des        | décoration                               | uniforme             | Décoration des        |
|                     | dislocations          |                                          |                      | dislocations          |
|                     |                       |                                          |                      |                       |
| Nombre de           |                       |                                          |                      |                       |
| maximums du         |                       |                                          |                      |                       |
| flux diffusé        | 8                     | 8                                        | 0                    | 4                     |
| Direction des       |                       |                                          |                      |                       |
| éléments            | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$                    |                      | $\langle 100 \rangle$ |
| diffusants          | et                    | $\langle 110 \rangle$                    | -                    |                       |
| cylindriques        | $\langle 110 \rangle$ |                                          |                      |                       |
| Rayon des           | 650                   | 390                                      | 275                  | $\ll 275$             |
| éléments            |                       | $\ll 250$                                |                      |                       |
| sphériques          |                       |                                          |                      |                       |
| (A)                 |                       |                                          |                      |                       |
| $N_i (m-1)^2$       | $3,3 \cdot 10^6$      | $0,84 \cdot 10^6$                        | $148 \cdot 10^6$     | $\geq 60 \cdot 10^6$  |
| $\frac{N_i}{N_s}$   | 1                     | $\geq 0,25$                              | $\geq 0,8$           | $\geq 18$             |



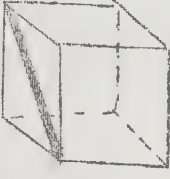
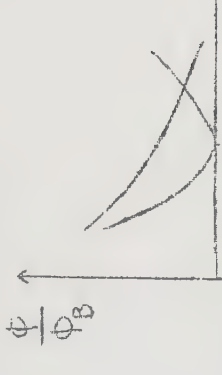
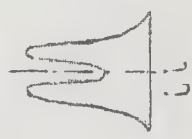
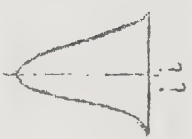
|                                                     |                                                                                                                  |                                                                                                                                             |                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                     | Fond continu                                                                                                     | Maximum 1 A                                                                                                                                 | Maximum 2 A                                                                                                  |
| $\alpha_M$<br>( $2\theta = 90^\circ$ )<br>max.      |                                                                                                                  | $\frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2}$                                                                                                           | $k \frac{\pi}{2}$                                                                                            |
| PLAN                                                |                                                                                                                  |                                                                                                                                             |                                                                                                              |
| REFLECTEUR                                          |                                                                                                                  | $\{100\}$                                                                                                                                   | $\{110\}$                                                                                                    |
| ELEMENTS                                            | $N_1 \langle 100 \rangle$<br> | $N_2' \langle 100 \rangle$<br>$2N \langle 110 \rangle$<br> | <br>$N \langle 110 \rangle$ |
| DIFFUSANTS                                          |                                                                                                                  |                                                                                                                                             |                                                                                                              |
| $\frac{\phi_{II}}{\phi_I}$ ( $2\theta = 90^\circ$ ) | 1,1                                                                                                              | 1,1                                                                                                                                         | 0,40                                                                                                         |
| $\rho$                                              | 0                                                                                                                | 0,14                                                                                                                                        | 0                                                                                                            |
| DIAGRAMME DE DIFFUSION                              |                              |                                                          |                            |
| FORME DU MAXIMUM                                    |                               |                                                          |                           |
| $2\theta = 45^\circ$                                |                                                                                                                  |                                                                                                                                             |                                                                                                              |

TABLEAU A



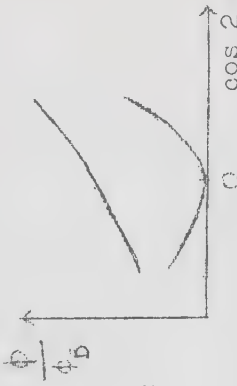
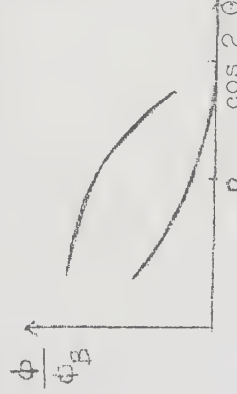
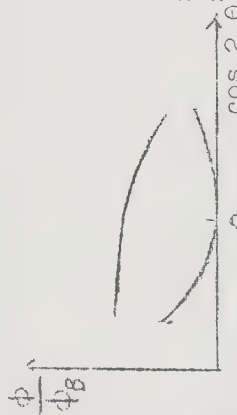
|                                            | Fond continu                                                                         | Maximum 1 B                                                                         | Maximum 2 B                                                                         |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha M_{ma} \cdot (20 = 90^\circ)$      |                                                                                      | $\frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{6}$                                                   | $\frac{\pi}{3} + k \frac{\pi}{6}$                                                   |
| PLAN                                       |                                                                                      |                                                                                     |                                                                                     |
| REFLECTEUR                                 |                                                                                      | $\{110\}$                                                                           | $\{2\bar{1}\bar{1}\}$                                                               |
| ELEMENTS                                   |   |    |    |
| DIFFUSANTS                                 |                                                                                      |                                                                                     |                                                                                     |
| $\frac{\Phi_{II}}{\Phi_B} (20 = 90^\circ)$ | 0,9                                                                                  | 0,25                                                                                | 0,37                                                                                |
|                                            | 0                                                                                    | 0,14                                                                                | 0                                                                                   |
| DIAGRAMME DE DIFFUSION                     |  |   |   |
| FORME DU MAXIMUM                           |   |  |  |
| $20 = 45^\circ$                            |                                                                                      |                                                                                     |                                                                                     |

TABLEAU B



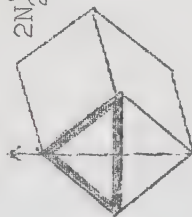
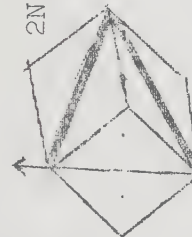
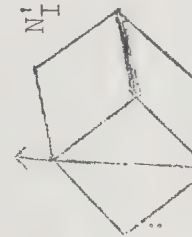
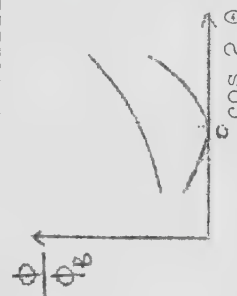
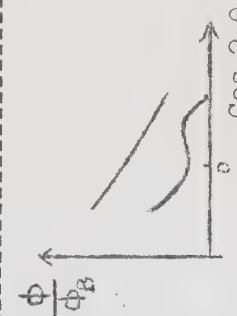
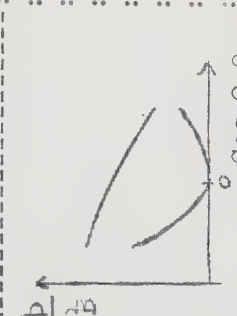
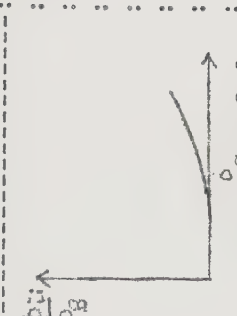
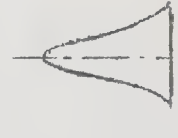
|                                                 | Fond continu                                                                          | Maximum 1 C                                                                         | Maximum 2 C                                                                         | Maximum 3 C                                                                         |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha_{\max.} (2\theta = 90^\circ)$           |                                                                                       | $10^\circ + k\pi$                                                                   | $135^\circ + k\pi$                                                                  | $45^\circ + k\pi$                                                                   |
| PLAN<br>REFLECTEUR                              |                                                                                       | $\{100\}$                                                                           | $\{111\}$                                                                           | $\{110\}$                                                                           |
| ELEMENTS                                        | $N \langle 110 \rangle$                                                               | $2N'_2 \langle 100 \rangle$<br>$N \langle 110 \rangle$                              | $2N \langle 110 \rangle$                                                            | $N'_1 \langle 100 \rangle$                                                          |
| DIFFUSANTS                                      |    |   |    |    |
| $\frac{\phi_{II}}{\phi_B} (2\theta = 90^\circ)$ | 1,3                                                                                   | 0,30                                                                                | 0,80                                                                                |                                                                                     |
| $\rho$                                          | 0                                                                                     | 0,5                                                                                 | 0                                                                                   |                                                                                     |
| DIAGRAMME<br>DE<br>DIFFUSION                    |   |  |   |   |
| FORME DU<br>MAXIMUM                             |  |  |  |  |
| $2\theta = 45^\circ$                            |                                                                                       |                                                                                     |                                                                                     |  |

TABLEAU C



Conclusion :

Nous avons pu montrer, dans le cas d'un échantillon de chlorure de sodium commercial, l'existence de trois types d'édifices dont l'indice est voisin de celui du cristal pur :

- des édifices sphériques de rayon moyen  $650 \text{ \AA}$ .
- des éléments cylindriques isotropes parallèles aux directions  $\langle 110 \rangle$  de rayon moyen  $360 \text{ \AA}$  et de longueur moyenne  $2 \mu$ .

Ces éléments sont associés deux à deux et constituent des croix à 4 branches dans les plans  $\{100\}$ . La distance moyenne entre ces croix lorsqu'elles sont parallèles à un même plan  $\{100\}$  est de l'ordre de  $2 \mu$ .

- des éléments cylindriques anisotropes sensiblement parallèles aux axes quaternaires. Ils constituent des étoiles à 6 branches parallèles aux axes quaternaires.

Ces précipités disparaissent lorsque le cristal est maintenu suffisamment longtemps à  $400^\circ \text{ C}$ . Ils peuvent réapparaître lors d'un refroidissement lent. On peut penser que les édifices sphériques se forment d'abord et qu'ils se transforment ensuite partiellement en édifices orientés.

Un chauffage suivi d'une trempe permet d'éviter la formation des précipités. Le flux lumineux diffusé devient très faible : le rapport de Rayleigh du cristal est alors du même ordre de grandeur que celui qui correspond à la diffusion de la lumière par les ondes d'agitation thermique.





VII - A - Etude d'un cristal de chlorure de sodium "pur" obtenu par la méthode de Kyropoulos.

L'analyse<sup>+</sup> a montré que dans un tel cristal, l'impureté prépondérante est l'ion  $\text{Ca}^{++}$ , les autres impuretés étant présentes à l'état de traces.

Valeurs moyennes des résultats de plusieurs dosages (en ppm) :

|   |    |   |    |   |    |   |    |   |     |   |     |   |     |
|---|----|---|----|---|----|---|----|---|-----|---|-----|---|-----|
| : | :  | : | :  | : | :  | : | :  | : |     |   |     |   |     |
| : | Ca | : | Pb | : | Cu | : | Al | : | Si  | : | Mg  | : | Fe  |
| : | :  | : | :  | : | :  | : | :  | : | :   | : | :   | : | :   |
| : | 10 | : | 3  | : | 1  | : | 1  | : | 0,5 | : | 0,3 | : | 0,1 |
| : | :  | : | :  | : | :  | : | :  | : | :   | : | :   | : | :   |

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux que l'on avait obtenus sur les cristaux d'origine commerciale étudiés chapitre VI.

1) Observation ultramicroscopique.

Nous avons taillé dans le bloc dont nous disposions un cube dont les arêtes mesurent environ 1cm : nous distinguons 2 cas :

a) Le plan d'observation est parallèle à l'axe de croissance (Fig; VI)

Le faisceau incident est dirigé suivant l'axe de croissance  $[100]$  et le plan d'observation est un plan (010). Le cliché Fig. VII-1 montre l'aspect du cristal dans ces conditions : les éléments diffusants sont groupés suivant des "stries" normales à l'axe de croissance. Ces stries sont distantes les unes des autres de quelques dixièmes de millimètres

Ce phénomène dont les causes sont actuellement mal connues est identique à celui que l'on observe dans le cas des cristaux semi-conducteurs obtenus par la même méthode (40).

---

<sup>+</sup> dosages par spectrométrie de flamme effectués à Saclay par Madame Cittanova

---

b) Le plan d'observation est perpendiculaire à l'axe de croissance du cristal : (Fig.VII-2)

Dans un tel plan (Fig. VII-2), les éléments diffusants sont répartis au hasard. La distance moyenne entre deux éléments voisins est de l'ordre de  $10\mu$ .

### 2) Etude des figures de corrosion.

Le cliché Fig. VII-3 montre le résultat de l'attaque d'une lame clivée.

Le nombre de dislocations révélées varie de  $10^7$  à  $10^6$  par  $\text{cm}^2$ . Il est plus élevé au voisinage de la surface latérale qu'au centre du cristal. Il est plus élevé dans la partie supérieure du cristal (début de cristallisation) que dans la partie inférieure (fin de cristallisation).

Le dénombrement des figures de corrosion dans les joints de grains est difficile : il n'est pas possible, en général, de préciser la désorientation entre deux grains voisins.

### 3) Recherche d'un lien entre les dislocations et les éléments diffusants

Nous avons essayé d'établir un lien entre les défauts observables en ultra-microscopie et les joints de grains révélés par attaque de la surface d'une lame clivée. La méthode employée a déjà été indiquée p. 64 (Fig. VII-4).

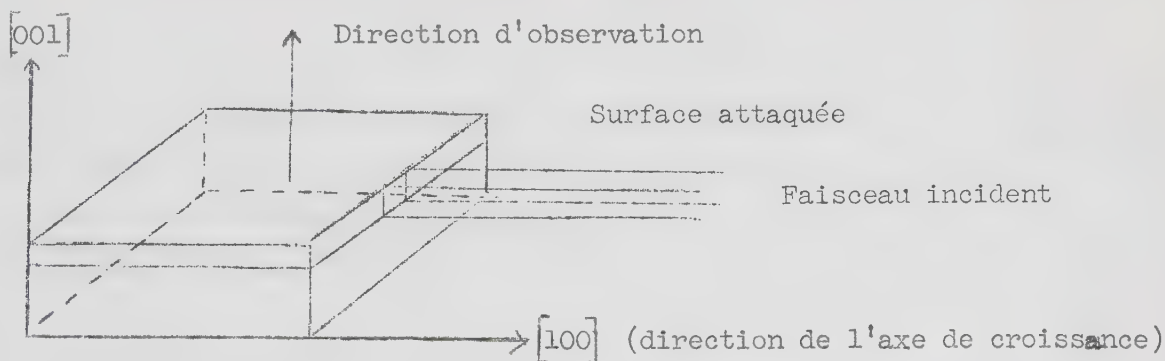


Fig. VII - 4

La surface du cristal est éclairée en lumière rasante par le faisceau incident ; ceci permet d'obtenir sur un même cliché (Fig. VII-5 B) l'image des éléments diffusants qui forment des stries caractéristiques et l'image des figures de corrosion obtenues par attaque de la surface.

Contrairement à ce que l'on avait observé sur l'échantillon de chlorure de sodium étudié chapitre VI, les éléments diffusants ne décorent pas les joints de grains.

#### 4) Mesures du flux lumineux diffusé.

Les dimensions du monocristal nous ont permis de réaliser un cylindre d'axe parallèle à l'axe de croissance (axe quaternaire).

##### Résultats des mesures :

L'enregistrement de la diffusion à angle droit lors d'un tour complet du cristal autour de son axe a été reproduit figure VII-6.

$\alpha$  désigne l'angle du faisceau incident avec l'un des axes quaternaires contenu dans le plan de diffusion.

Les composantes II et ii présentent 4 maximums de diffusion qui ont lieu lorsque  $\alpha = \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2}$

Le facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  est faible :  $P = 0,04$  et il ne dépend pratiquement pas de l'angle  $\alpha$ .

##### Interprétation des résultats :

Les diagrammes de diffusion relatifs aux maximums de diffusion et à la partie indépendante de l'orientation sont tout à fait analogues. Nous pensons donc que l'effet observé ici n'indique pas la présence simultanée de deux types d'éléments diffusants ; elle reflète plutôt la répartition dans le cristal d'éléments diffusants qui ne sont pas nécessairement sphériques.

Ceci est en accord avec le fait que la largeur à mi-hauteur  $\epsilon$  des maximums ne dépend pratiquement pas de l'angle de diffusion :

|   |                  |   |     |   |
|---|------------------|---|-----|---|
| : | :                | : | :   | : |
| : | 2 $\theta^\circ$ | : | 135 | : |
| : | :                | : | 90  | : |
| : | :                | : | 45  | : |
| : | :                | : | :   | : |
| : | $\epsilon^\circ$ | : | 28  | : |
| : | :                | : | 28  | : |
| : | :                | : | 29  | : |
| : | :                | : | :   | : |

Nous avons essayé de rendre compte du diagramme de diffusion expérimental (Fig. VII-7) en utilisant un modèle d'éléments diffusants cylindriques dont les axes peuvent prendre toutes les directions possibles par rapport aux axes cristallographiques, les directions  $\langle 100 \rangle$  étant cependant des directions privilégiées. (Fig. VII-8).

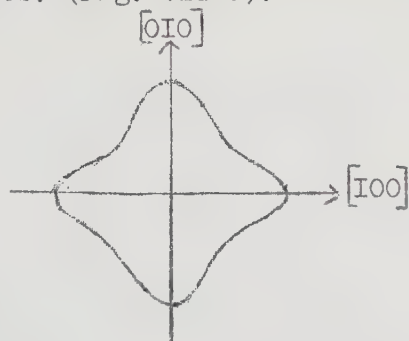


Fig. VII - 8

Répartition des éléments diffusants dans un plan (001).

La loi de Rayleigh-Gans est bien vérifiée : l'indice relatif des éléments diffusants est donc voisin de l'unité.

Il est possible de rendre compte du diagramme de diffusion expérimental en admettant l'existence de cylindres de 2 types (Fig. VII-9).

- des cylindres de paramètre de taille  $x_1 = 1,5$  (rayon  $a_1 = 700 \text{ Å}$ )
- des cylindres de paramètre de taille  $x_2 = 2,7$  (rayon  $a_2 = 1\,250 \text{ Å}$ )

Lorsqu'on suppose que toutes les particules ont le même indice relatif et que leur longueur est la même, on peut calculer le rapport  $\frac{N_1}{N_2}$  des nombres par  $\text{cm}^3$  de particules de chaque type.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{R_1}{R_2} \left( \frac{x_2}{x_1} \right)^6 \frac{F^2 (2 x_2 \sin \theta)}{F^2 (2 x_1 \sin \theta)}$$

$R_1$  et  $R_2$  sont les rapports de Rayleigh caractérisant la diffusion par chaque ensemble d'édifices.

$$\frac{N_1}{N_2} \approx 70$$

Mesures des rapports de Rayleigh à différentes longueurs d'onde.

Le modèle précédent prévoit un rapport de Rayleigh  $R(\lambda)$  proportionnel à la quantité

$$\left[ N_1 a_1^6 F^2 (2x_1 \sin \theta) + N_2 a_2^6 F^2 (2x_2 \sin \theta) \right] / \lambda^4$$

Nous avons donc comparé

$$A = N_1 a_1^6 F^2 (2x_1 \sin \theta) + N_2 a_2^6 F^2 (2x_2 \sin \theta)$$

et

$$B = \lambda^4 R(\lambda)$$

Si le modèle proposé est correct le rapport  $B$  est indépendant de  $\lambda$  c'est ce que l'on constate expérimentalement (tableau  $A_{VII-1}$ ).

|                                                             |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda$ (Å)                                               | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| A                                                           | 0,28  | 0,50  | 0,53  |
| $R_{II} (2\theta = 90^\circ)$ minimum<br>(unité arbitraire) | 136   | 103   | 95    |
| $R_{II} (2\theta = 90^\circ)$ maximum<br>(unité arbitraire) | 180   | 136   | 125   |
| B minimum<br>(unité arbitraire)                             | 54    | 92    | 107   |
| B maximum<br>(unité arbitraire)                             | 66    | 121   | 140   |
| B minimum / A                                               | 1,80  | 1,84  | 2,0   |
| B maximum / A                                               | 2,35  | 2,34  | 2,64  |

Tableau VII - 1

VII - B - Etude de cristaux de chlorure de sodium dopés au manganèse.

1) Cristal n°1. Concentration en manganèse 3 ppm.

En dehors du manganèse, ce cristal contient les mêmes impuretés que le cristal pur, notamment du calcium.

a) Observation ultramicroscopique :

Aucun centre diffusant n'est visible. On a retrouvé ce résultat sur plusieurs échantillons de chlorure de sodium très faiblement dopés au manganèse.

b) Figures de corrosion :

Le cliché (Fig. VII-10) montre les résultats de l'attaque d'une surface clivée. Le nombre des figures de corrosion est de l'ordre de  $10^6$  par  $\text{cm}^2$ . Les joints de grains sont peu nombreux et il est difficile d'évaluer la distance qui sépare deux dislocations voisines dans un joint de grains.

c) Mesures du flux lumineux diffusé :

Les mesures du flux lumineux diffusé ont été effectuées sur un cylindre d'axe  $[100]$  provenant d'un bloc obtenu par croissance suivant un axe quaternaire. Il ne présentait aucun centre diffusant visible par observation ultramicroscopique.

Les courbes (Fig. VII-11) représentent les variations des composantes II et ii du flux lumineux diffusé à angle droit en fonction de l'angle  $\alpha$  que fait le faisceau incident avec un axe quaternaire du cristal dans le plan de diffusion.

Pour  $2\theta = 90^\circ$ , on observe 4 maximums assez faibles qui ont lieu pour des angles  $\alpha = \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2}$

Les rapports de Rayleigh mesurés sont faibles :

$$R_{II \text{ max}} (2\theta = 90^\circ) = 7 \cdot 10^{-7}$$

Les mesures relatives à la composante ii sont peu précises pour l'angle de diffusion  $2\theta = 90^\circ$  et il est difficile d'en tenir compte.

De la même façon que dans le cas du cristal "pur", il est possible de donner une interprétation des résultats expérimentaux qui ne fasse intervenir que des éléments cylindriques.

La loi de Rayleigh-Gans est bien vérifiée pour tous les angles de diffusion autres que  $90^\circ$  : l'indice relatif des éléments diffusants est donc voisin de 1.

On peut interpréter le diagramme de diffusion expérimental (Fig. VII-1) en admettant l'existence de cylindres de deux types : des cylindres de rayon  $a_1$  inférieur à 250 Å et des cylindres de rayon  $a_2$  de l'ordre de 1 250 Å. Une faible proportion (1/5000) de ces derniers édifices suffit à expliquer l'effet observé.

Ce modèle prévoit pour un angle de diffusion égal à  $90^\circ$  une variation du rapport de Rayleigh en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  proportionnelle à  $1/\lambda^4$ . Aux erreurs d'expérience près, c'est bien ce que l'on observe (Tableau VII

|                                       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda$ en Å                        | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $\alpha = 0; \lambda^4 R_{II}$        |       |       |       |
| (unité arbitraire)                    | 80    | 78    | 77    |
| $\alpha = 45^\circ; \lambda^4 R_{II}$ |       |       |       |
| (unité arbitraire)                    | 115   | 114   | 125   |

Tableau VII - 2.

Cristal n°2 : Variation du rapport de Rayleigh en fonction de  $\lambda$  pour  $\alpha = 0$   
et  $\alpha = 45^\circ$

2) Cristal n°2 : concentration en manganèse 50ppm.

a) Observation ultramicroscopique.

On observe en ultra-microscopie des stries d'intensité variable, situées dans des plans perpendiculaires à l'axe de croissance (orientation  $\langle 100 \rangle$ ). La distance moyenne entre deux stries voisines est de l'ordre de 1/10 mm. (Fig. VII-13) ; à l'intérieur de chaque strie, les centres diffusants sont proches les uns des autres (environ 20  $\mu$ ).

b) Mesures du flux lumineux diffusé.

Les dimensions du bloc dont nous disposons ne nous ont pas permis d'étudier un éventuel effet d'orientation. Nous avons seulement pu mesurer le flux lumineux diffusé à angle droit sur un échantillon parallélépipédique dont les faces sont des plans  $\{100\}$ .

Les résultats des mesures aux trois longueurs d'onde sont les suivant s :

|                                              |       |       |       |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 \text{ \AA}$                      | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $R_{II} \cdot 10^6 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | 14,6  | 15,3  | 16,4  |

Il s'agit donc d'une diffusion relativement intense ; les résultats des mesures à ces trois longueurs d'onde sont compatibles avec l'existence d'éléments de dimensions non négligeables par rapport à la longueur d'onde, quelle que soit leur forme.

c) Etude des figures de corrosion.

Les clichés A et B (Fig. VII-14) montrent la répartition des figures de corrosion à la surface de 2 lames clivées prélevées respectivement à la partie supérieure et à la partie inférieure du bloc monocristallin.

Les joints de grains sont mieux organisés dans la partie du cristal correspondant au début de la cristallisation (cliché A) que dans la partie provenant de la fin de la cristallisation (cliché B)

On retrouve (Fig. VII-15) plusieurs structures classiques des joints de grains (27).

La distance moyenne entre deux dislocations "isolées" est de l'ordre de  $20\mu$ .

Une particularité de ce cristal est l'existence d'un grand nombre d'ensembles réguliers de dislocations autour d'un agglomérat central (Fig. VII-15-B). Ces ensembles rappellent les "rosettes" observées dans certains cas (34) après attaque d'une lame soumise à une indentation mécanique.

### 3) Cristal n°3 : concentration en manganèse : 300ppm.

En raison des faibles dimensions des échantillons utilisables, nous n'avons fait sur ce cristal aucune mesure du flux lumineux diffusé.

#### a) Observation ultra-microscopique.

Les centres diffusants multicolores qui apparaissent lorsque le cristal est éclairé en lumière incidente blanche sont caractéristiques de particules diffusantes dont les dimensions sont de l'ordre de quelques milliers d'angströms (Fig. VII-16).

Ces éléments diffusants sont groupés en stries normales à l'axe de croissance, distantes d'environ 0,5 mm les unes des autres. La distance entre deux éléments diffusants voisins dans une strie est de l'ordre de  $50\mu$ .

#### b) Figures de corrosion.

Les clichés A et B (Fig. VII-17) montrent les figures de corrosion obtenues sur deux lames provenant respectivement du début et de la fin de la cristallisation.

On constate ici également que la polygonisation est moins avancée en fin de croissance qu'en début de croissance.

#### c) Examen microscopique d'une lame de cristal.

Nous avons examiné en transmission des lames d'épaisseur assez faible (1 mm) taillées suivant différentes orientations :  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$ :

des inclusions ayant une forme géométrique régulière apparaissent. Leurs dimensions linéaires sont de l'ordre du micron (Fig. VII-18)

4) Cristal n°4 : concentration en manganèse 1000 ppm.

a) Observation ultra-microscopique :

La diffusion par des particules dont les dimensions sont vraisemblablement de l'ordre de 5 000 Å se superpose à un fond continu uniforme diffusant (Fig. VII-19).

Il est probable que ce fond uniforme est dû à des particules proches les unes des autres, de dimensions petites par rapport à la longueur d'onde.

b) Examen microscopique d'une lame mince.

L'observation en transmission d'une lame mince révèle l'existence d'inclusions de forme géométrique régulière (Fig. VII-20) : des carrés, lorsque le plan d'observation est un plan  $\{100\}$ , des hexagones ou des édifices plus compliqués lorsque c'est un plan  $\{111\}$ .

Il s'agit vraisemblablement du début de la précipitation d'une deuxième phase cristallisée qui n'apparaît que dans les cristaux fortement dopés.

VII - C - Etude de l'influence des traitements thermiques sur les cristaux de chlorure de sodium obtenus par la méthode de Kyropoulos.

1) Traitements thermiques suivis de trempe.

Nous avons maintenu pendant 3 jours chacun des cristaux "pur" ou dopés à des températures déterminées variant de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $700^{\circ}\text{C}$ . Chaque traitement thermique était suivi d'une trempe. Il n'apparaît aucune modification, que ce soit par observation directe en ultra-microscopie, ou par mesure du flux lumineux diffusé globalement.

2) Traitement thermique suivi d'un refroidissement lent.

Un traitement à  $700^{\circ}\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent ( $50^{\circ}\text{C}$  par jour) fait disparaître les "stries" au profit d'une décoration des joints de grains.

Au cours d'un premier traitement, une partie seulement du cristal, se décore : celle qui correspond à la zone la plus riche en impuretés.

On peut observer approximativement trois régions dans le cristal ; nous les appelons régions 1, 2 et 3 (Fig. VII-21)

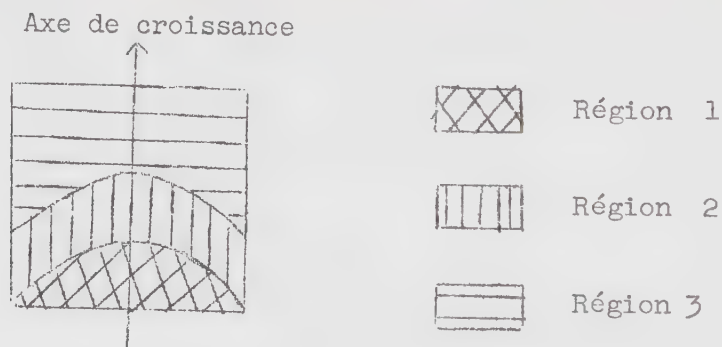


Fig. VII - 21

Dans la région 1, les "stries" ont totalement disparu. La région 3 contient des "stries" : le traitement thermique n'a rien modifié. La région 2 est une zone de transition où stries et décoration des joints se superposent.

Un nouveau traitement thermique effectué dans les mêmes conditions permet d'étendre la décoration des joints à l'ensemble du cristal.

Ceci montre bien que les stries observées sont constituées par des précipités d'impuretés qui apparaissent au cours de la croissance du cristal. Un recuit a pour effet de dissoudre ces précipités et de répartir les impuretés dans la masse du cristal. Elles peuvent ensuite, au cours d'un refroidissement, précipiter au voisinage des dislocations isolées et des joints de grains .

Une explication possible de l'existence de ces stries est qu'en raison de la vitesse de croissance considérable réalisée dans la méthode de Kyropoulos, l'interface solide-liquide n'est pas parfaitement plan. Des inclusions de liquide, généralement plus riches en impuretés que la phase solide pourraient apparaître entre les dents de croissance .

Il est bien connu que la vitesse de croissance subit des variations périodiques dues au dégagement de chaleur au cours de la cristallisation; ceci peut rendre compte de la répartition périodique des stries .

o o o o o O o o o o o



## CHAPITRE VIII

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Etude des cristaux  
de chlorure de potassium dopés au calcium

Nous avons étudié, en collaboration avec G.Hauret (41) des cristaux de chlorure de potassium dopés au calcium, à la concentration d'environ 120 ppm .

Ces cristaux ont été obtenus par la méthode de Bridgman dans un tube de quartz et en atmosphère de chlore .

# VIII - A - Etude ultra-microscopique en fonction des traitements thermiques (4I.)

## 1) Etude avant traitement thermique.

L'aspect des échantillons à température ordinaire dépend beaucoup de la vitesse à laquelle ils ont été refroidis. Lorsque le refroidissement a été rapide ( $100^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ ) le cristal apparaît parfaitement clair en ultra-microscopie. Lorsque le refroidissement s'est fait plus lentement, les joints de grains sont plus ou moins décorés (Fig. VIII-3).

L'échantillon sur lequel nous avons poursuivi l'étude ultra-microscopique était au départ faiblement décoré dans les joints de grains.

## 2) Evolution au cours d'un chauffage lent.

Nous avons imposé des élévations de température de  $20^{\circ}\text{C}$  par jour. Jusqu'à  $270^{\circ}\text{C}$ , aucune modification de l'aspect initial du cristal n'intervient. A  $270^{\circ}\text{C}$ , au bout de 3 heures, on observe une précipitation qui commence dans les joints de grains et gagne ensuite l'ensemble du cristal.

Vers  $350^{\circ}\text{C}$ , les précipités s'agglomèrent ; l'aspect du cristal demeure ensuite inchangé jusqu'à  $395^{\circ}\text{C}$ .

A  $395^{\circ}\text{C}$ , nous observons une dissolution progressive des précipités. Lorsque le cristal a passé 9 heures à cette température, la dissolution est complète dans les joints de grains et importante dans le reste du cristal. Il faut atteindre la température de  $450^{\circ}\text{C}$  pour observer la dissolution totale des précipités dans l'ensemble du cristal. (Fig. VIII-2)

## 3) Evolution du cristal pendant le refroidissement.

La précipitation des impuretés ne se fait à une vitesse appréciable que lorsque la température est voisine de  $305^{\circ}\text{C}$ .

A cette température, elle n'est totale qu'au bout de plusieurs jours.

Un refroidissement rapide à une température de  $250^{\circ}\text{C}$  interrompt totalement le phénomène.

Nous retrouvons ainsi les caractères généraux de l'évolution des précipités en fonction de la température tels que nous les avons déjà observés sur les cristaux de chlorure de sodium (p. 66) :

- Lors d'un chauffage lent du cristal, la dissolution des précipités commence dans les joints de grains avant de s'étendre à l'ensemble du cristal.

- La reprecipitation des impuretés au cours d'un refroidissement lent a lieu à une température notablement inférieure à la température de dissolution.

- Chaque stade de l'évolution peut être interrompu par un refroidissement rapide du cristal.

VIII - B - Etude du flux lumineux diffusé ( 40 )

Nous avons étudié deux échantillons issus de blocs différents ; la concentration en calcium, 120 ppm était la même dans chacun des deux cristaux.

Les deux échantillons ont été taillés en forme de cylindres d'axes parallèles à leurs axes de croissance respectifs.

Nous appellerons A le cylindre d'axe parallèle à une direction  $\langle 100 \rangle$  et B le cylindre d'axe parallèle à une direction  $\langle 111 \rangle$ .

Les conditions de refroidissement n'ont pas été identiques pour les deux échantillons : le cristal A a été refroidi de 800° C à 20° C en 24 heures alors que le cristal B a été refroidi en 6 heures seulement.

1) Etude du cristal A

- a - Etude à température ordinaire avant recuit.
- a<sub>1</sub> - Observation ultra-microscopique.

Des précipités décorent les joints de grains, et par rotation de l'échantillon autour de son axe, on observe de fortes variations de l'intensité diffusée.

Lorsque l'axe du cylindre est perpendiculaire au plan d'observation, il y a maximum du flux diffusé, chaque fois que la direction d'incidence fait un angle de 45° avec un axe cristallographique  $\langle 100 \rangle$ . Le cliché a (Fig. VIII-3) montre ainsi une partie d'un joint de grains situé approximativement dans le plan d'observation. Une rotation de 180° autour de l'axe du cylindre fait apparaître un nouveau maximum. La partie du joint de grains décoré que l'on observe alors (cliché b. Fig. VIII-3) est identique à celle du cliché a.

Une hypothèse compatible avec ce résultat est que les éléments diffusants qui décorent les joints de grains sont orientés suivant une direction cristallographique de type  $\langle 110 \rangle$ ...

## a<sub>2</sub> - Mesures de diffusion

Nous avons reproduit figure VIII-4 l'enregistrement de la variation du flux lumineux diffusé en fonction de l'orientation du cristal pour l'angle de diffusion  $2\theta = 90^\circ$ .

On remarque la présence de 8 maximums de diffusion pour les angles

$$\alpha = \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2}$$

et

$$\alpha = k \frac{\pi}{2}$$

Ces maximums correspondent au passage des plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  dans les conditions de réflexion pour les directions d'incidence et de diffusion.

Ainsi que nous l'avons déjà fait précédemment, (p. 71), nous avons considéré le flux lumineux diffusé globalement comme la somme de deux fractions :

- une fraction indépendante de l'orientation.
- une fraction variable s'annulant périodiquement.

Nous avons établi un diagramme de diffusion correspondant à chaque fraction : le diagramme de diffusion relatif au fond continu indépendant de l'orientation est indiqué figure VIII-5 et le diagramme relatif aux maximums est celui de la figure VIII-6.

La loi de Rayleigh-Gans est bien vérifiée pour les deux diagrammes, ce qui indique que l'indice de réfraction relatif des éléments diffusants est voisin de l'unité.

Nous proposons des modèles d'éléments diffusants qui rendent compte des diagrammes de diffusion expérimentaux. :

### Diffusion indépendante de l'orientation du cristal :

Pour rendre compte du diagramme de diffusion expérimental, nous avons dû supposer l'existence de deux catégories d'éléments diffusants :

- des édifices  $\alpha$  dont la contribution à la diffusion est caractérisée par la courbe a (Fig. VIII-7)
- des édifices  $\beta$  dont la contribution est caractérisée par la courbe b (Fig. VIII-7)

Les édifices  $\alpha$  se comportent comme des sphères homogènes de rayon  $a_\alpha$  petit devant la longueur d'onde ( $a_\alpha \ll 250 \text{ Å}$ ).

Les édifices  $\beta$  se comportent comme des sphères de rayon  $a_\beta$  de l'ordre de 1 200 Å.

Le rapport  $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$  du nombre des édifices  $\alpha$  au nombre des édifices  $\beta$  s'écrit :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{R_\alpha}{R_\beta} \left( \frac{a_\beta}{a_\alpha} \right)^6 \frac{G^2 \left( \frac{4 \pi a_\beta}{\lambda} \sin \theta \right)}{G^2 \left( \frac{4 \pi a_\alpha}{\lambda} \sin \theta \right)}$$

où  $R_\alpha$  et  $R_\beta$  sont les rapports de Rayleigh relatifs aux édifices de chaque type pour l'angle de diffusion  $2 \theta$ .

On trouve ainsi :  $\frac{N_\alpha}{N_\beta} \simeq 5\,000$ , ce qui montre qu'il suffit d'un faible pourcentage de particules relativement grosses pour modifier notablement l'aspect du diagramme de diffusion.

#### Maximums de diffusion :

Nous avons attribué les maximums du flux lumineux diffusé à la présence d'éléments diffusants cylindriques d'axes parallèles aux directions  $\langle 110 \rangle$  en accord avec les résultats de l'étude ultra-microscopique.

Nous indiquons (Fig. VIII-6) la courbe théorique calculée pour un ensemble de cylindres de rayon  $a = 320 \text{ Å}$  et d'indice relatif proche de l'unité.

La variation du rapport de Rayleigh en fonction de la longueur d'onde est en accord avec le modèle proposé ; pour un angle de diffusion  $2 \theta = 90^\circ$ , la quantité  $\lambda^4 R(\lambda)$  ne dépend pas de  $\lambda$ . (Tableau VIII-1)

#### Longueur des éléments cylindriques :

La longueur  $l$  des cylindres responsables des maximums est liée à la largeur à mi-hauteur  $\epsilon$  de ces maximums par la relation 13 p. 22 .

$$\frac{2 \pi l}{\lambda} \sin \theta \sin \epsilon \cos \gamma = 1,4$$

où  $\gamma$  est l'angle que fait l'axe du cylindre avec le plan de diffusion.

Pour  $2\theta = 90^\circ$ ,  $2\varepsilon = 13^\circ 30' + 1^\circ 30'$

Ce qui donne  $l = 1,1 \mu \pm 0,1 \mu$

Nous indiquons tableau VIII-2 la comparaison entre les valeurs expérimentales de  $2\varepsilon$  et les valeurs que l'on calcule pour  $l = 1,1 \mu$  lorsque  $2\theta$  varie de  $135^\circ$  à  $45^\circ$ .

|                                    |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda \text{ \AA}$              | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $R(\lambda)$<br>(unité arbitraire) | 67    | 26    | 18    |
| $\lambda^4 R(\lambda)$             | 24    | 23    | 20    |

Tableau VIII - 1

|                           |                |                |            |                |                |                |                |
|---------------------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $2\theta^\circ$           | 135            | 120            | 105        | 90             | 75             | 60             | 45             |
| $2\varepsilon$<br>calculé | $10^\circ 30'$ | $11^\circ$     | $12^\circ$ | $13^\circ 30'$ | $15^\circ 30'$ | $19^\circ$     | $25^\circ$     |
| $2\varepsilon$<br>mesuré  | $11^\circ 30'$ | $12^\circ 30'$ | $13^\circ$ | $13^\circ 30'$ | $16^\circ$     | $18^\circ 45'$ | $23^\circ 30'$ |

Tableau VIII - 2.

En résumé, nous attribuons le flux lumineux diffusé globalement par le cristal A à plusieurs causes :

1) Diffusion par des édifices sphériques; ils ont pour la plupart d'entre eux un rayon inférieur à 250 Å .

2) Diffusion par des édifices cylindriques de rayon voisin de 300 Å et de longueur de l'ordre de 1  $\mu$  . Ces édifices sont orientés dans les directions  $\langle 110 \rangle$  .

b) Etude du cristal A après traitement thermique -

Le cristal A a été chauffé 24 heures à 520° C puis porté rapidement à 200° C; cette température a été maintenue pendant 24 heures avant trempe à température ordinaire. Une trempe partielle du cristal a ainsi été réalisée .

Le flux lumineux diffusé est alors indépendant de l'orientation du cristal. On mesure, pour l'angle de diffusion  $2\theta = 90^\circ$  un rapport de Rayleigh  $R_{II} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  alors qu'il variait avant traitement thermique de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $17 \cdot 10^{-6}$  selon l'orientation du cristal. Le diagramme de diffusion correspondant est indiqué figure VIII-8 .

La loi de Rayleigh-Gans est bien vérifiée; l'indice des éléments diffusants est donc peu différent de l'indice moyen du cristal .

Nous avons interprété le diagramme de diffusion expérimental (figure VIII-9) en supposant que des édifices sphériques de 2 types interviennent :

- des édifices  $\alpha$  de rayon  $a_\alpha$  au plus égal à 250 Å .
- des édifices  $\beta$  de rayon  $a_\beta = 1500 \text{ Å}$  .

On calcule, en supposant que ces édifices ont le même indice de réfraction un rapport  $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$  des nombres de particules  $\alpha$  et  $\beta$  égal à  $5 \cdot 10^4$  .

Les éléments diffusants du cristal A après ce traitement thermique se comportent donc comme un ensemble de particules sphériques qui ont, en général, un rayon inférieur à 250 Å .

La disparition de la décoration des joints de grains se traduit donc, d'une part par la diminution du flux lumineux diffusé globalement, d'autre part par la disparition de l'effet d'orientation que nous attribuons à l'existence d'édifices cylindriques. Nous avons déjà observé ce fait sur le cristal de chlorure de sodium étudié chapitre V.

Nous pensons donc que la présence de joints de grains favorise la ségrégation des impuretés sous forme de précipités cylindriques.

L'étude du cristal de chlorure de potassium dopé au calcium que nous avons appelé B va nous en fournir un nouvel exemple.

## 2) Etude du cristal B.

### a) Etude à température ordinaire.

L'observation ultra-microscopique du cristal B ne révèle la présence d'aucun précipité.

### Résultats des mesures du flux lumineux diffusé :

Nous indiquons figure VIII-10, les variations du flux lumineux diffusé par le cristal B au cours d'une rotation complète autour de son axe : quelque soit l'angle de diffusion, le flux lumineux diffusé est indépendant de l'orientation du cylindre. Le diagramme de diffusion correspondant est indiqué figure VIII-11.

### Interprétation :

La loi de Rayleigh-Gans est bien vérifiée : l'indice relatif des éléments diffusants est donc voisin de l'unité.

Nous avons essayé de rendre compte du diagramme de diffusion à l'aide d'un modèle d'éléments sphériques ; deux types d'éléments interviennent :

- des édifices  $\alpha$  dont la contribution à la diffusion est caractérisée par la courbe a (figure VIII-12). Ils se comportent comme des sphères de rayon au plus égal à 250 Å.

- des édifices  $\beta$  dont la contribution à la diffusion est caractérisée par la courbe b (figure VIII-12). Il n'a pas été possible de rendre compte de ce diagramme à l'aide d'un modèle de sphère homogène. Nous avons envisagé un modèle

de sphère inhomogène constituée d'une partie centrale d'indice  $m_1$  et de rayon  $a_1$  entourée d'une coquille sphérique d'indice  $m_2$  et de rayon  $a_2$  (p. 28)

Les valeurs suivantes de  $a_1$  et  $a_2$  rendent compte des résultats expérimentaux :  $a_1 \leq 250 \text{ Å}$   $a_2 = 1100 \text{ Å}$  et  $(m_1 - 1)(m_2 - 1) < 0$

Nous indiquons figure VIII-13 la courbe théorique calculée à l'aide de ce modèle.

Ce modèle est incompatible avec les résultats des mesures du rapport de Rayleigh en fonction de la longueur d'onde : la contribution des "coquilles sphériques" étant faible vis à vis des autres causes de diffusion, on prévoit une valeur du rapport de Rayleigh  $R$  proportionnelle à  $1/\lambda^4$ .

Les résultats expérimentaux pour  $2\theta = 90^\circ$  sont les suivants :

|                           |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 \text{ Å}$     | 4 358 | 5 460 | 5 780 |
| $R$<br>(unité arbitraire) | 15    | 5,7   | 4,5   |
| $\lambda^4_R$             | 55    | 51    | 50    |

Les édifices mis en évidence par les mesures de flux lumineux diffusé sont des zones où la concentration en impuretés est supérieure à la concentration moyenne dans l'ensemble du cristal. La ségrégation des impuretés résulte d'un processus de diffusion des défauts ponctuels dans le réseau. On peut supposer qu'il se forme, autour d'une zone relativement riche en impuretés, d'indice relatif  $m_1$  supérieur à 1, une zone appauvrie en impuretés, d'indice relatif  $m_2$  inférieur à 1. Une telle hypothèse a été faite dans le cas de certains alliages métalliques (42) ainsi que dans le cas de verres contenant du titane (43)

b) Etude du cristal B après traitement thermique.

Le cristal B a été maintenu à 340° C pendant 24 heures puis trempé à température ordinaire.

Ce traitement thermique fait apparaître dans le cristal une décoration des joints de grains analogue à celle que l'on observait initialement dans le cristal A.

b<sub>1</sub> - Résultats des mesures du flux lumineux diffusé.

L'effet d'orientation est devenu très important (Fig. VIII-14).

Les maximums correspondent au passage des plans de type  $\{100\}$  et  $\{110\}$  dans les conditions de réflexion. Ceci est compatible avec l'existence d'éléments diffusants d'orientation  $\langle 110 \rangle$ .

Nous avons étudié, comme d'habitude les diagrammes de diffusion relatifs à la fraction du flux diffusé indépendante de l'orientation (Fig. VIII-15) et aux maximums principaux (Fig. VIII-16)

La loi de Rayleigh-Gans n'est plus vérifiée ni pour le fond continu, ni pour les maximums.

L'interprétation des résultats est alors beaucoup plus délicate.

Mesures aux différentes longueurs d'onde :

Nous indiquons ci-dessous les résultats relatifs aux maximums et au fond indépendant de l'orientation pour les trois longueurs d'onde 4 358 Å; 5 460 Å et 5 780 Å. (Tableau VIII-3)

|                                           |       |       |       |   |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|---|
| : $\lambda_0$ ( Å ) :                     | 4 358 | 5 460 | 5 780 | : |
| : $\lambda R_{II} (2\theta = 90^\circ)$ : |       |       |       | : |
| : (unité arbitrai-:                       |       |       |       | : |
| : re) :                                   | 39,6  | 48,0  | 43,0  | : |
| : (fond indépen-:                         |       |       |       | : |
| : dant de l'orien-:                       |       |       |       | : |
| : tation) :                               |       |       |       | : |
| : $\lambda R_{II} (2\theta = 30^\circ)$ : |       |       |       | : |
| : (unité arbitrai-:                       | 181   | 182   | 168   | : |
| : re) :                                   |       |       |       | : |
| : Maximums :                              |       |       |       | : |

Nous constatons que les rapports de Rayleigh relatifs aux maximums de diffusion et au fond continu sont sensiblement proportionnels à  $1/\lambda$ .

La connaissance des rapports de Rayleigh pour 3 longueurs d'onde ne permet pas de déterminer les dimensions des éléments diffusants ; on peut dire cependant qu'elles se sont pas négligeables devant la longueur d'onde ( $a > 300 \text{ Å}$ )

## b<sub>2</sub> Discussion des résultats

### Etude de la fraction du flux lumineux diffusé indépendante de l'orientation :

Le diagramme de diffusion relatif à la fraction du flux lumineux diffusé indépendante de l'orientation (Fig. VIII-15) est caractérisé par un facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  de l'ordre de 0,10.

Un tel diagramme n'est vraisemblablement pas celui d'un ensemble de particules identiques entre elles ; il est probable que certaines d'entre elles au moins ont un indice de réfraction nettement différent de l'indice moyen du cristal.

### Etude des maximums de diffusion :

Les maximums observés sont compatibles avec l'existence d'éléments diffusants d'orientation  $\langle 110 \rangle$  dont le diagramme de diffusion est indiqué figure VIII-16.

Dans le cadre de la théorie de Rayleigh-Gans, on rend bien compte de la composante II du diagramme de diffusion expérimental en supposant que le flux lumineux diffusé est dû à la somme des contributions de deux types d'éléments cylindriques.

- des cylindres de rayon  $a_1 = 600 \text{ Å}$  (  $N_1$  par  $\text{cm}^3$  )
- des cylindres de rayon  $a_2 = 1000 \text{ Å}$  (  $N_2$  par  $\text{cm}^3$  )

Le calcul du rapport  $\frac{N_1}{N_2}$  conduit à  $\frac{N_1}{N_2} \approx 1$

Ces résultats ne constituent qu'une approximation donnant des ordres de grandeurs puisque - nous l'avons indiqué plus haut - la loi de Rayleigh-Gans n'est plus vérifiée.

Deux hypothèses permettent, a priori, d'interpréter l'écart à la loi de Rayleigh-Gans :

- 1 - L'indice relatif  $m$  des éléments cylindriques est nettement différent de 1. On obtient un ordre de grandeur de sa valeur en utilisant la relation 17 (p. 25).

$$\frac{R_{ii}}{R_{II} \cos^2 \theta} = \left( \frac{2}{m^2 + 1} \right)^2$$

Les valeurs expérimentales des rapports de Rayleigh pour  $2\theta = 60^\circ$  fournissent une valeur de  $m$  de l'ordre de 1,1.

Cette valeur de l'indice de réfraction ne permet pas de rendre compte de la composante  $ii$  du diagramme de diffusion lorsque  $2\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ .

- 2 - Nous avons supposé que les éléments cylindriques sont constitués d'un matériau anisotrope. Nous appelons  $\bar{\chi} + \Delta\chi_1$  la susceptibilité d'un cylindre dans la direction de son axe et  $\bar{\chi} + \Delta\chi_0$  sa susceptibilité dans une direction perpendiculaire à l'axe : il est possible de rendre compte des résultats expérimentaux en supposant que

$$\frac{\Delta\chi_1}{\Delta\chi_0} = 1,8$$

Un traitement thermique à  $340^\circ \text{C}$  nous a donc permis d'obtenir la précipitation des impuretés le long des joints de grains et des dislocations du cristal B.

Il est possible de rendre compte des résultats expérimentaux en admettant qu'il se forme plusieurs types d'associations.

- des édifices à symétrie sphérique dont l'indice de réfraction est différent de l'indice moyen du cristal.

- des édifices cylindriques d'orientation  $\langle 110 \rangle$ .



Résumé des résultats obtenus  
et  
conclusions générales

- I - Nous avons pu montrer que, dans le cas d'un échantillon de chlorure de sodium commercial, les éléments responsables du flux lumineux diffusé constituent trois types d'édifices dont l'indice est voisin de celui du cristal pur :

1°) des édifices sphériques de rayon moyen égal à  $650 \text{ \AA}$  .

2°) des éléments cylindriques isotropes parallèles aux directions  $\langle 110 \rangle$  .

Leur rayon moyen est de  $360 \text{ \AA}$  et leur longueur moyenne de l'ordre de  $3 \mu$  . Ces éléments sont associés deux à deux et constituent des croix à 4 branches situées dans les plans  $\{100\}$  . La distance moyenne entre deux croix situées dans un même plan est de  $2 \mu$  .

3°) des éléments cylindriques anisotropes sensiblement parallèles aux axes quaternaires qui constituent des étoiles à 6 branches .

Il est possible que les deux derniers types d'édifices correspondent à des impuretés de nature différente. Ils constituent vraisemblablement les précipités observés par microscopie électronique (44) .

Les précipités disparaissent par chauffage du cristal à  $400^\circ \text{ C}$  .

Lorsque ce chauffage est suivi d'une trempe à température ordinaire, aucun précipité ne se manifeste. Le flux lumineux diffusé devient très faible: le rapport de Rayleigh est de l'ordre de grandeur de celui qui correspond à la diffusion de la lumière par les ondes d'agitation thermique .

Lorsqu'au contraire ce chauffage est suivi d'un refroidissement lent, les précipités réapparaissent. Le rapport entre les concentrations des divers types de précipités est très sensible au cycle de température réalisé. Il est donc vraisemblable qu'une même impureté peut précipiter sous des formes différentes et donner naissance, suivant la température de précipitation à des édifices à symétrie sphérique ou cylindrique .

- II - L'étude de cristaux obtenus au laboratoire par la méthode de Kyropoulos révèle l'existence de stries, sensiblement normales à l'axe de croissance . Ces stries sont constituées par des édifices cylindriques dont l'indice de réfraction est voisin de l'indice moyen du cristal. Ces édifices ont une orientation quelconque dans le réseau . Il est possible qu'ils proviennent d'inclusions de la phase liquide au cours de la croissance du cristal .

Dans le cas de cristaux dopés au manganèse, on constate qu'après chauffage à 700° C suivi d'un lent refroidissement à température ordinaire, les impuretés qui décorent les stries de croissance reprécipitent sur les dislocations isolées et les joints de grains dont la configuration dépend d'ailleurs de la concentration en manganèse .

- III - L'étude de monocristaux de chlorure de potassium dopés au calcium montre que les phénomènes observés dans le cas d'un cristal de chlorure de sodium commercial possèdent une portée générale .

Un cristal A refroidi lentement après sa fabrication par la méthode de Bridgman contient des éléments à symétrie cylindrique orientés suivant les directions  $\langle 110 \rangle$ . Leur rayon est d'environ  $300 \text{ \AA}$  et leur longueur de l'ordre de  $1 \mu$ . Il contient en outre des éléments diffusants dont les dimensions sont inférieures à  $250 \text{ \AA}$  et quelques éléments à symétrie sphérique d'environ  $1200 \text{ \AA}$  de rayon.

L'observation ultramicroscopique de ce cristal montre que les températures de dissolution et de précipitation des impuretés sont respectivement  $450^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ .

Lorsqu'après avoir été chauffé à  $520^\circ\text{C}$  le cristal est porté 24 heures à  $200^\circ\text{C}$  avant d'être trempé à température ordinaire, les précipités cylindriques n'apparaissent pas. La plupart des éléments diffusants ont alors des dimensions inférieures à  $250 \text{ \AA}$ ; il s'y ajoute quelques édifices sphériques de  $1500 \text{ \AA}$  de rayon.

Un cristal B refroidi plus rapidement après sa fabrication se trouve dans la situation qui vient d'être décrite: il contient des petits précipités dont les dimensions sont inférieures à  $250 \text{ \AA}$  et des édifices à symétrie sphérique dont le rayon approximatif est  $1100 \text{ \AA}$ . Ces éléments sont entourés d'une zone appauvrie en impuretés: ceci montre que la précipitation n'a pas eu le temps de se réaliser complètement.

Par recuit du cristal à la température de  $740^\circ\text{C}$ , il apparaît des éléments cylindriques donnant lieu à des maximums de diffusion très aigus. Il apparaît également des éléments à symétrie sphérique. Les dimensions de ces édifices sont trop importantes pour que la loi de Rayleigh-Gans soit vérifiée, ce qui rend délicat tout essai de détermination de la taille des précipités.

Les exemples qui viennent d'être traités permettent de mieux comprendre les discordances qui existent entre les résultats obtenus par divers expérimentateurs. Finalement, la diffusion Rayleigh constitue une méthode de choix pour la détermination de la forme et des dimensions des précipités d'impuretés dans un cristal .

Cette méthode présente cependant de sévères limitations :

- il est impossible de mettre en évidence des dimensions de particules inférieures à 250 Å .

- l'indice des précipités n'est généralement pas connu. La mesure des flux lumineux diffusés ne permet donc pas de déterminer le nombre des particules diffusantes .

Enfin, seuls des cristaux de très bonne qualité optique peuvent être examinés .

Par contre, cette méthode possède l'avantage d'une très grande sensibilité, bien supérieure à celles qui mettent en oeuvre les rayons X . C'est la raison pour laquelle il y a avantage à l'utiliser dans toute étude physique (conductibilité électrique, absorption optique) où il est nécessaire de savoir l'état dans lequel se trouve une impureté introduite dans un cristal .

o o o O o o o

# ANNEXE 1

---:---:---

:  
: Diffusion de la lumière par les déformations associées :  
: aux dislocations d'un cristal de chlorure de sodium :  
: dépourvu de défauts ponctuels. :  
:

L'étude théorique et expérimentale (27) des halogénures alcalins de type NaCl met en évidence l'existence de dislocations stables de vecteur de Burgers  $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ .

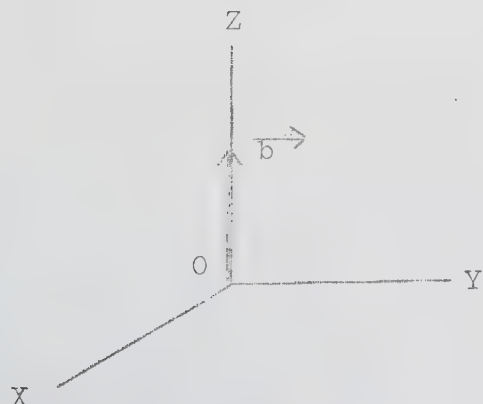
Les déformations du réseau cristallin dues à la présence des dislocations sont une cause de diffusion de la lumière.

Après avoir rappelé la forme du tenseur des déformations associé à chaque type de dislocation, nous indiquerons le principe et les résultats du calcul du flux lumineux diffusé par un cristal contenant des dislocations à l'exclusion de tout défaut ponctuel.

## 1 - Dislocations du réseau NaCl. Tenseur des déformations.

Nous n'envisagerons que des dislocations de type coin ou vis pur.

### 1) Dislocation vis :



Nous rappelons la forme du tenseur  $S$  des déformations associé à une dislocation vis de vecteur de Burgers  $\vec{b}$  dirigé suivant  $OZ$ , lorsqu'on le rapporte au trièdre  $OX, OY, OZ$ .

(Fig. 1). (Les axes  $OY$  et  $OX$  sont quelconques dans un plan perpendiculaire à  $OZ$ .)

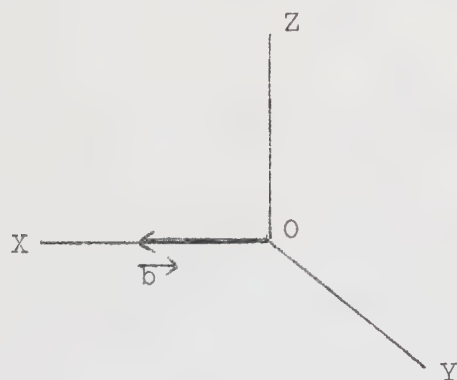
Fig. 1

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & S_5 \\ 0 & 0 & S_4 \\ S_5 & S_4 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(1) \quad S_4 = \frac{b}{2\pi} \frac{X}{X^2 + Y^2} \quad S_5 = -\frac{b}{2\pi} \frac{Y}{X^2 + Y^2}$$

b est le module du vecteur de Burgers

2) Dislocation coin :



Le tenseur des déformations associé à une dislocation coin dirigée suivant OZ, de vecteur de Burgers  $\vec{b}$  dirigé suivant OX est le suivant, lorsqu'on l'exprime dans le système d'axes OX, OY, OZ.

(Fig. 2)

Fig. 2

$$(2) \quad [S] = \begin{pmatrix} S_1 & S_6 & 0 \\ S_6 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où

$$S_1 = \frac{b}{2\pi} Y \frac{Y^2 + (2\lambda + 3\mu) X^2}{(\lambda + 2\mu)(X^2 + Y^2)^2} \quad S_2 = \frac{-b}{2\pi} Y \frac{(2\lambda + \mu) X^2 - \mu Y^2}{(\lambda + 2\mu)(X^2 + Y^2)^2}$$

$$S_6 = \frac{-b}{2\pi(1-\nu)} X \frac{X^2 - Y^2}{(X^2 + Y^2)^2}$$

b est le module du vecteur de Burgers.

$\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  sont les coefficients de Lamé.

Dans le cas d'une dislocation de type coin ou vis pur, les déformations sont donc indépendantes de la coordonnée  $Z$ .

## II - Principe du calcul du flux lumineux diffusé par un cristal contenant une dislocation.

Sous l'action du champ électrique  $\vec{E}_0$  de l'onde plane incidente, il apparaît dans un élément de volume  $d\tau$  situé au voisinage d'une dislocation une polarisation  $\vec{\Delta P} = \epsilon_0 [\Delta\chi] \vec{E}_0$ .

$[\Delta\chi]$  est le tenseur représentant la variation de susceptibilité provenant de la déformation du réseau.

L'élément de volume  $d\tau$  se comporte alors comme un dipôle de moment  $\vec{dM} = \epsilon_0 [\Delta\chi] \vec{E}_0 d\tau$ .

Nous nous limiterons au calcul du flux lumineux diffusé par une dislocation rectiligne de longueur  $L$  de type coin ou vis pur.

Le volume  $V$  de cristal déformé au voisinage d'une dislocation peut être assimilé à un cylindre anisotrope de longueur  $L$  et de rayon  $a_1$ , si nous appelons  $a_1$  la distance à laquelle s'étend la déformation.

La composante  $R_{II}$  du rapport de Rayleigh caractérisant la diffusion par un cristal de volume unité contenant une dislocation rectiligne s'écrit alors : (p. 33 )

$$(4) \quad R_{II} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} \left[ \int_V b_{II} \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau \right]^2$$

où  $b_{II}$  représente la projection sur la normale au plan de diffusion du vecteur  $\vec{\Delta P}$  lorsque l'amplitude du champ incident  $\vec{E}_0$  normal au plan de diffusion est  $\epsilon_0$  égale à l'unité.

### III - Application au cas du chlorure de sodium.

Les composantes du tenseur de susceptibilité  $[\Delta\chi]$  sont liées aux composantes du tenseur des déformations  $[S]$  par les relations :

$$(5) \quad \Delta\chi_{ij} = -n^4 p_{ij} S'_j$$

$n$  est l'indice de réfraction du cristal.

Lorsqu'on rapporte le cristal au trièdre  $Ox Oy Oz$  (Fig. 3), c'est-à-dire aux axes quaternaires du cristal,

$$[\Delta\chi] = \begin{pmatrix} \Delta\chi_1 & \Delta\chi_6 & \Delta\chi_5 \\ \Delta\chi_6 & \Delta\chi_2 & \Delta\chi_4 \\ \Delta\chi_5 & \Delta\chi_4 & \Delta\chi_3 \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} S'_1 & S'_6 & S'_5 \\ S'_6 & S'_2 & S'_4 \\ S'_5 & S'_4 & S'_3 \end{pmatrix}$$

Les  $p_{ij}$  sont les constantes élasto-optiques du cristal. Lorsque le cristal est rapporté au trièdre  $Ox, Oy, Oz$ , le tableau des  $p_{ij}$  est le suivant :

$$(p_{ij}) = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{12} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{12} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{12} & p_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} p_{11} &= 0,137 \\ p_{12} &= 0,178 \\ p_{44} &= 0,0108 \end{aligned} \quad (6)$$

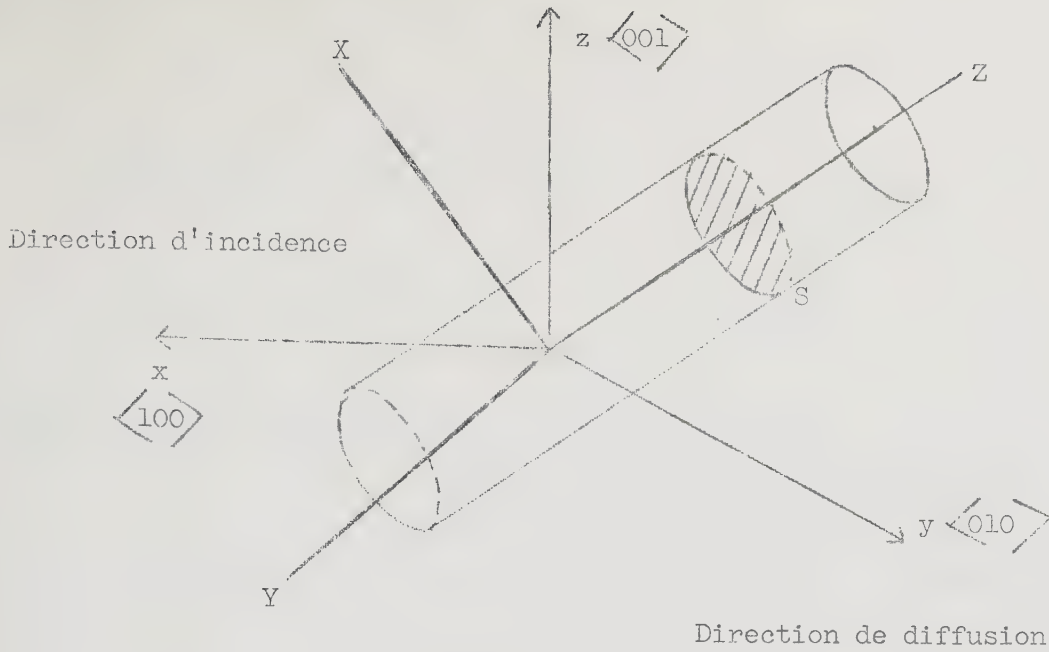


Fig. 3

Le terme  $b_{II}$  qui intervient alors dans l'expression (4) du rapport de Rayleigh n'est autre que  $\Delta \chi_3$ .

$$(7) \quad R_{II} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} \int_V \Delta \chi_3 \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

De même que les autres composantes du tenseur des susceptibilités,  $\Delta \chi_3$  est une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations. Elle ne dépend donc pas de la coordonnée Z.

L'expression (7) devient :

$$R_{II} = \frac{4 n^2 \pi^2}{2\lambda_0^4} L^2 E(v)^2 F_s^2$$

$$\text{où } F_s = \frac{1}{2n} \int_S \Delta \chi_3 \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau$$

S est une section normale du cylindre de rayon  $a_1$  axé sur la ligne de dislocation.

$E(v)$  est la fonction définie p. 20

$$v = \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta \cos \gamma$$

Dans le cas où les "conditions de réflexion" sont réalisées pour la ligne de dislocation  $E(v) = 1$

$$(8) \quad R_{II} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} L^2 \left[ \iint_S \Delta \chi_3 \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\sigma \right]^2$$

Lorsque le cristal contient  $N$  dislocations identiques par  $\text{cm}^3$  qui diffusent indépendamment les unes des autres :

$$(9) \quad R_{II} = \frac{4 N \pi^2 n^2}{2 \lambda_0^4} L^2 \left| \overline{\Phi} \right|_s^2$$

#### IV - Résultats :

Nous examinerons successivement 4 cas où des dislocations rectilignes coin ou vis sont parallèles à un "plan de réflexion" lorsque le plan de diffusion est un plan  $\{001\}$ . Nous nous limiterons à l'étude du flux lumineux diffusé à  $90^\circ$ .

Il faut, dans chaque cas évaluer la quantité

$$\overline{\Phi}_s = \frac{1}{2n} \iint_S \Delta \chi_3 \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\sigma$$

##### 1) Dislocation vis parallèle au plan de diffusion

Les conditions de réflexion sont réalisées pour la dislocation lorsque le faisceau incident est parallèle à la direction  $[100]$  et le faisceau diffusé parallèle à la direction  $[010]$  (Fig. 4) .

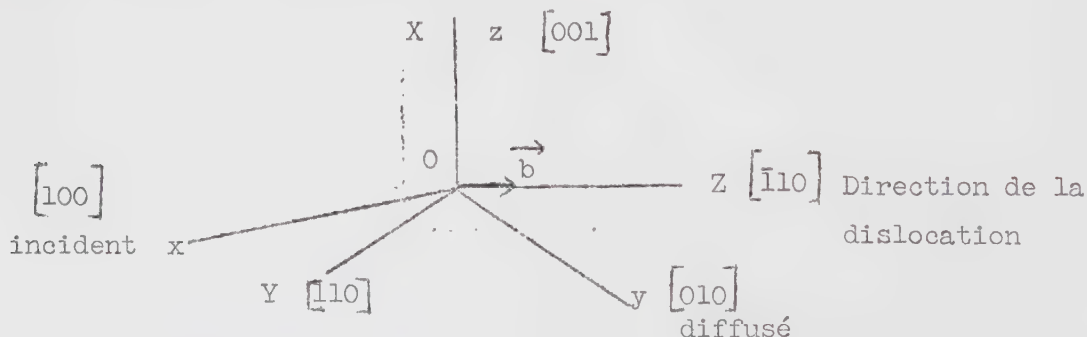


Fig. 4

Dislocation vis parallèle au plan de diffusion.

Le calcul de  $\Delta \chi_3$  conduit au résultat suivant :

$$\Delta \chi_3 = - n^4 (P_{12} - P_{11}) \frac{b}{2 \pi} \frac{X}{X^2 + Y^2}$$

d'où

$$\mathcal{F}_s = \frac{- n^4 (P_{12} - P_{11})}{2 n} \frac{b}{2 \pi} \iint_S \frac{X}{X^2 + Y^2} \exp (-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\sigma$$

Le calcul montre que

$$\iint_S \frac{X}{X^2 + Y^2} \exp (-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\sigma = \lambda_1^{-1} \left[ J_0 \left( \frac{2 \pi a_1}{\lambda_1} \right) - 1 \right]$$

où  $\lambda_1$  est la longueur d'onde dans le cristal et  $J_0$  la fonction de Bessel d'ordre 0.

Le rapport de Rayleigh  $R_{II}$  caractérisant la diffusion par un cristal contenant  $N$  dislocations identiques par  $\text{cm}^3$  s'écrit :

$$R_{II} = - N \frac{n^6}{\lambda_0^2} \frac{b^2}{8} L^2 (P_{12} - P_{11})^2 \left[ J_0 \left( \frac{2 \pi a_1}{\lambda_1} \right) - 1 \right]^2$$

Pour donner la valeur numérique de  $R_{II}$ , il faudrait préciser la distance  $a_1$  à laquelle s'étend la déformation. Nous nous contenterons d'une limite supérieure de cette valeur :

$$\left| J_0 \left( \frac{2 \pi a_1}{\lambda_1} \right) - 1 \right| < 2$$

Il en résulte une limite supérieure de  $R_{II}$ , si l'on suppose que  $L = 100 \mu$ :

$$R_{II \text{ max}} \approx N \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$$

Dans un cristal parfait, la composante II du rapport de Rayleigh de la diffusion par les ondes d'agitation thermique est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ .

Il faudrait donc que la densité des dislocations du type que nous venons d'étudier soit de l'ordre de  $10^5$  par  $\text{cm}^3$  pour que leur contribution à la diffusion soit du même ordre que celle des ondes d'agitation thermique.

Ce type de calcul rend mal compte de la situation au coeur de la dislocation. Theimer (6) avait proposé de l'assimiler à une rangée de lacunes. La contribution d'une rangée de lacunes (de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ ) est faible devant celle que nous venons de calculer.

2) Dislocation vis faisant un angle de  $45^\circ$  avec le plan de diffusion.

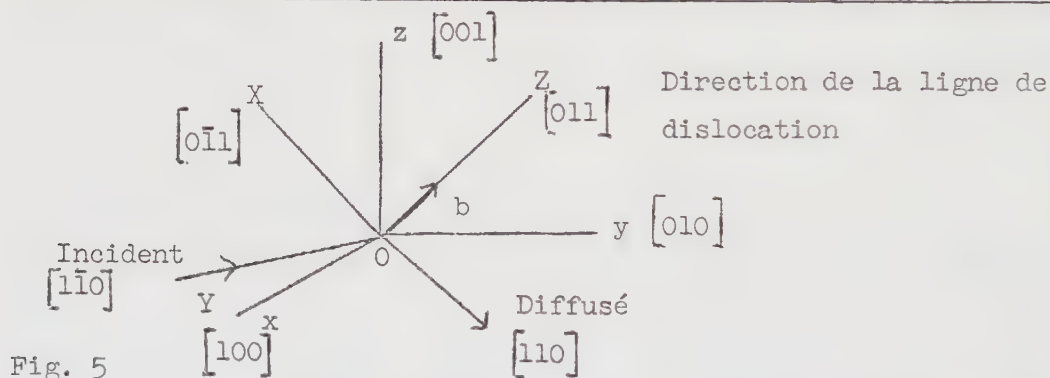


Fig. 5

Dislocation vis faisant un angle de  $45^\circ$  avec le plan de diffusion.

Le terme  $\Delta\chi_3$  du tenseur des susceptibilités associé à la dislocation s'écrit :

$$\Delta\chi_3 = -n^4 (P_{12} - P_{11}) \frac{b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}$$

Cette expression est identique à celle que l'on a obtenu dans le cas où la dislocation vis est parallèle au plan de diffusion. L'expression du rapport de Rayleigh est donc la même.  $R_{II} \simeq N \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ .

La contribution des dislocations vis faisant avec le plan de diffusion un angle de  $45^\circ$  est donc comparable à celle des ondes d'agitation thermique lorsque leur nombre est au moins de l'ordre de  $10^5$  par  $\text{cm}^3$ .



Le calcul de  $\Delta \chi_3$  conduit à :

$$\Delta \chi_3 = - n^4 P_{12} \frac{b}{2\pi} Y \frac{Y^2 + (2\lambda + 3\mu) X^2}{(\lambda + 2\mu)(X^2 + Y^2)^2}$$

d'où

$$\mathcal{F}_s = n^4 \frac{b}{2\pi} P_{12} \iint_S Y \frac{\mu Y^2 + (2\lambda + 3\mu) X^2}{(\lambda + 2\mu)(X^2 + Y^2)^2} \exp(-j \vec{S} \cdot \vec{r}) d\sigma$$

On trouve :

$$\mathcal{F}_s = \frac{n^4 b}{2 n 2\pi} P_{12} \left\{ \frac{\mu}{\lambda + 2\mu} j \lambda_1 \left[ J_0 \left( \frac{2\pi a_1}{\lambda} \right) - 1 \right] + j \lambda_1 \left[ J_0 \left( \frac{2\pi a_1}{\lambda} \right) - 1 + J_2 \left( \frac{2\pi a_1}{\lambda_1} \right) - 1 \right] \right\}$$

$J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre 0 et  $J_2$  la fonction de Bessel d'ordre 2.

Une limite supérieure de  $\mathcal{F}_s$  est la suivante :

$$\mathcal{F}_{s_{\max}} = \frac{n^4}{2 n 2\pi} \frac{b}{2\pi} P_{12} j \lambda_1 \frac{2\lambda + 5\mu}{\lambda + 2\mu}$$

Il en résulte l'expression suivante du rapport de Rayleigh pour un cristal contenant N dislocations de longueur  $L = 100 \mu\text{par cm}^3$  :

$$R_{II_{\max}} = N \frac{n^6}{\lambda_0^2} \frac{b^2}{8} L^2 P_{12}^2 \left( \frac{2\lambda + 5\mu}{\lambda + 2\mu} \right)^2$$

Soit, dans le cas du chlorure de sodium

$$R \simeq 10^{-11} N \text{ cm}^{-1}$$

La contribution à la diffusion des dislocations de ce type sera donc du même ordre que celle des ondes d'agitation thermique si leur nombre est de l'ordre de  $10^4$  par  $\text{cm}^3$ .

En résumé, nous avons montré que les dislocations d'un cristal de chlorure de sodium ne contenant pas d'impuretés sont une cause de diffusion de la lumière et nous avons donné un ordre de grandeur de cette contribution dans quelques cas particuliers.

Dans un cristal de qualité courante, ayant subi un recuit, la densité des dislocations est de l'ordre de  $10^4$  à  $10^6$  par  $\text{cm}^3$ . On peut donc penser que la contribution des déformations élastiques liées à la présence des dislocations est du même ordre de grandeur que celle des ondes d'agitation thermique.

Nous avons étudié de cas d'un cristal dépourvu de défauts ponctuels ; la présence de défauts ponctuels au voisinage des dislocations tend à relâcher les contraintes autour des dislocations donc à diminuer encore la contribution des dislocations à la diffusion globale.

o o O o o



ANNEXE 2.

---:---:---:---

- A -

-----  
 : Principe du calcul de la diffusion :  
 : d'une onde plane par une sphère diélectrique :  
 : d'indice quelconque (Théorie de Mie). :  
 -----

Une onde plane polarisée se propageant dans un milieu isotrope et homogène rencontre une surface de discontinuité limitant une sphère homogène et isotrope de rayon  $a$ . On se propose d'établir les expressions en tout point de l'espace du champ électrique  $\vec{E}$  et du champ magnétique  $\vec{H}$ .

Nous affecterons de l'indice 1 toute grandeur relative au milieu extérieur à la sphère et de l'indice 2 toute grandeur relative au milieu intérieur à la sphère. Les milieux 1 et 2 sont caractérisés par leur constante diélectrique  $\epsilon$ , leur perméabilité  $\mu$  et leur conductivité  $\sigma$ . Nous supposons que  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$  et que  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$  ( $\mu_0$  perméabilité du vide)

Equations d'onde :

En tout point de l'espace, les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  satisfont aux équations de Maxwell : (système MKSA rationalisé)

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{E} + \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= 0 & \text{div. } \vec{H} &= 0 \\ \text{rot } \vec{H} - \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= 0 & \text{div. } \vec{E} &= 0 \end{aligned}$$

A l'intérieur de tout domaine isotrope et homogène,  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont solution de l'équation vectorielle :

$$(1) \Delta \vec{C} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{C}}{\partial t^2} = 0$$

où  $\vec{C}$  représente l'un des 2 vecteurs  $\vec{E}$  ou  $\vec{H}$ .

On ne restreint pas la généralité du problème en supposant que les champs dépendent du temps par le facteur  $\exp(j\omega t)$ .

L'équation (1) devient :

$$(2) \quad \Delta \vec{C} + k^2 \vec{C} = 0$$

où  $k^2 = \epsilon \mu \omega^2 = 4 \pi^2 \frac{n^2}{\lambda_0^2}$

$$k^2 = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2$$

$\lambda$  étant la longueur d'onde dans le milieu de propagation de l'onde.

L'équation (2) peut être remplacée par 3 équations d'onde scalaires indépendantes faisant intervenir les 3 composantes  $C_j$  en coordonnées rectangulaires

$$(3) \quad C_j + k^2 C_j = 0$$

Il est possible de montrer que si  $u$  et  $v$  sont deux solutions indépendantes de l'équation d'onde scalaire (4)  $\Delta^2 \psi + k^2 \psi = 0$ , les champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique en un point quelconque  $M$  défini par  $\vec{OM} = \vec{r}$  (Fig. 1) sont convenablement représentés par les deux vecteurs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  définis par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{M}_v + j \vec{N}_u \\ \vec{H} &= n (-\vec{M}_u + j \vec{N}_v) \end{aligned}$$

$$(5) \quad \begin{aligned} \vec{M}_u &= \text{rot}(\vec{r} u) & \vec{M}_v &= \text{rot}(\vec{r} v) \\ k \vec{N}_u &= \text{rot}(\vec{M}_u) & k \vec{N}_v &= \text{rot}(\vec{M}_v) \end{aligned}$$

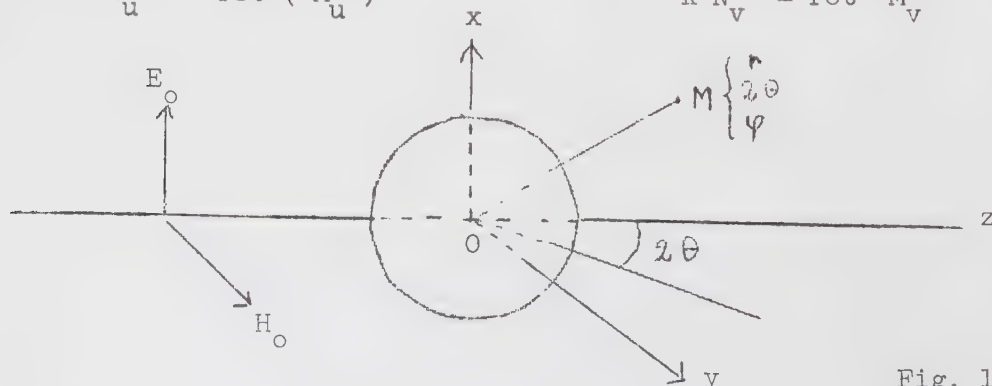


Fig. 1

### Solutions de l'équation d'onde scalaire :

On trouve aisément en exprimant  $\Delta$  en coordonnées sphériques les solutions élémentaires  $\Psi_{ln}$  de l'équation d'onde scalaire.

$$\Psi_{ln} = \left. \begin{array}{l} \cos l \varphi \\ \text{ou} \\ \sin l \varphi \end{array} \right\} P_n^l (\cos 2 \theta) z_n (k r)$$

$n$  et  $l$  sont deux entiers  $n > l > 0$   
 $P_n^l$  est un polynôme de Legendre associé.

$$z_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2k r}} Z_{n+1/2}(k r)$$

$Z_{n+1/2}$  est une fonction de Bessel quelconque d'ordre  $n + 1/2$

Les deux fonctions  $u$  et  $v$  suivantes sont alors deux solutions générales indépendantes de l'équation (4)

$$u = \exp(i\omega t) \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -a_n (-j)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1 \cos 2\theta z_n(kr) \quad (6)$$

$$v = \exp(i\omega t) \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -b_n (-j)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1 \cos 2\theta z_n(kr)$$

Les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  ainsi que les fonctions  $z_n$  convenables sont déterminées par les conditions aux limites.

### Conditions aux limites :

1) à l'infini : l'onde diffusée se comporte comme une onde sphérique. Ceci impose pour l'expression de l'onde diffusée dans le milieu extérieur à la sphère le choix de la fonction

$$z_n(k_1 r) = \sqrt{\frac{\pi}{2 k_1 r}} H_{n+1/2}^2(k_1 r)$$

où  $H_{n+1/2}^2(k_1 r)$  est une fonction de Hankel de 2ème espèce et d'ordre  $n + 1/2$ .

2) Les conditions de continuité à la surface de séparation des milieux 1 et 2 imposent les valeurs suivantes de  $a_n$  et  $b_n$ .

$$(7) \quad \begin{aligned} a_n &= \frac{\psi'_{n+1/2}(y) \psi_n(x) - m \psi_n(y) \psi'_{n+1/2}(x)}{\psi'_{n+1/2}(y) \zeta_n(x) - m \psi_n(y) \zeta'_{n+1/2}(x)} \\ b_n &= \frac{m \psi'_{n+1/2}(y) \psi_n(x) - \psi_n(y) \psi'_{n+1/2}(x)}{m \psi'_{n+1/2}(y) \zeta_n(x) - \psi_n(y) \zeta'_{n+1/2}(x)} \end{aligned}$$

$$\text{avec } x = k_2 a \quad y = k_1 a \quad m = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\psi_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(z)$$

$$\zeta_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} H_{n+1/2}^2(z)$$

Expressions des champs de l'onde diffusée à grande distance :  $r \gg \lambda$ .

On peut remplacer la fonction  $H_{n+1/2}^2$  par son expression asymptotique et on obtient à partir de (5) et (6) les expressions suivantes des composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  de l'onde électromagnétique diffusée à grande distance.

$$(8) \quad \begin{cases} E_\theta = -E_0 \exp(j k_1 z - j \omega t) \frac{j \exp(-j k_1 r)}{k_1 r} \cos \varphi S_{ii}(2\theta) \\ H_\varphi = \frac{k_1}{\mu_0 \omega} E_\theta \end{cases}$$

$$E_{\psi} = E_0 \exp(j k_1 z - j \omega t) j \frac{\exp(-j k_1 r)}{k_1 r} \sin S_{II} \quad (20)$$

$$H_{\theta} = - \frac{k_1}{\mu_0 \omega} E_{\psi}$$

où  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente.

Les autres composantes tendent plus rapidement vers zéro.

Dans ces expressions :

$$S_{ii} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ b_n \pi_n (\cos 2\theta) + a_n \tau_n (\cos 2\theta) \right\}$$

(9)

$$S_{II} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \pi_n (\cos 2\theta) + b_n \tau_n (\cos 2\theta) \right\}$$

$$\pi_n (\cos 2\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} P_n^1 (\cos 2\theta) ; \tau_n (\cos 2\theta) = \frac{d}{d(\cos 2\theta)} P_n^1 \cos(2\theta)$$

Expressions des rapports de Rayleigh :

On déduit des expressions précédentes les rapports de Rayleigh caractérisant l'onde diffusée :

$$R_{II} = \frac{1}{2} \frac{S_{II}^2}{k_1^2}$$

$$(10) R_{ii} = \frac{1}{2} \frac{S_{ii}^2}{k_1^2}$$

$$R_{iI} = R_{II} = 0$$

Approximations valables lorsque le rayon de la sphère est petit devant la longueur d'onde :

1) En se limitant aux termes en  $x^3$  dans le développement de  $S_{ii}$  et  $S_{II}$ , on trouve :

$$S_{II} = \frac{m^2 - 1}{m + 1} x^3 \quad S_{ii} = \frac{m^2 - 1}{m + 1} x^3 \cos 2 \theta$$

$$\text{d'où} \quad R_{II} = \frac{9}{2} \frac{\pi^2 V^2}{\lambda_1^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m + 2} \right)^2$$

$$R_{ii} = R_{II} \cos^2 2 \theta$$

où  $V$  est le volume de la sphère.

On retrouve les expressions classiques des rapports de Rayleigh caractérisant la diffusion par une particule dont toutes les dimensions sont petites devant la longueur d'onde.

2) Lorsqu'on tient compte des termes en  $x^5$  dans le développement de  $S_{ii}$  et  $S_{II}$ , on obtient :

$$S_{II} = j \frac{m^2 - 1}{m + 1} x^3 \left[ 1 + \frac{3}{5} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 5} x^2 + \frac{1}{15} x^2 \frac{(m^2 + 2)(m^2 + 4)}{2 m^2 + 3} \cos 2 \theta \right]^2$$

$$S_{ii} = j \frac{m^2 - 1}{m + 2} x^3 \left[ (m^2 + 2) \frac{x^2}{10} + \left( 3 + \frac{m^2 - 2}{m^2 + 2} \right) \cos 2 \theta + \frac{x^2}{2} \frac{m^2 + 2}{m^2 + 3} \cos 4 \theta \right]$$

La présence du terme en  $\cos 2 \theta$  dans l'expression de  $S_{II}$  traduit l'apparition d'un facteur de dissymétrie  $\delta_{2\theta}$  supérieur à 1.

$$\delta_{2\theta} = \left( \frac{1 + \alpha x^2 - \beta x^2 \cos 2\theta}{1 + \alpha x^2 - \beta x^2 \cos 2\theta} \right)^2$$

$$\alpha = \frac{3}{5} \frac{m^2 - 2}{m^2 + 2}$$

$$\beta = \frac{1}{15} \frac{(m^2 + 2)(m^2 + 4)}{2m^2 + 3}$$

Le facteur de dépolarisation à 90° est alors différent de 0.

$$\rho = \left[ \frac{x^2}{15} \frac{(m^2 + 2)(m^2 - 1)}{2m^2 + 3} \right]^2$$

Cette approximation n'est pas valable pour les valeurs du paramètre de taille  $x$  supérieures à 0,8.

- B -

: Diffusion d'une onde plane par :  
: un cylindre dielectrique d'indice quelconque :  
:

Le principe du calcul rigoureux des champs de l'onde diffusée par une particule cylindrique de longueur infinie est analogue à celui du calcul relatif à une particule sphérique (22).

Cylindre de longueur finie, d'axe perpendiculaire au plan de diffusion : (22)

Lorsque la hauteur  $l$  du cylindre est finie, l'onde diffusée à grande distance est une onde sphérique. Lorsque la longueur  $l$  est grande devant la longueur d'onde incidente  $\lambda_1$  les rapports de Rayleigh qui caractérisent le flux lumineux diffusé sont les suivants :

$$R_{II} = \frac{l^2}{2\pi^2} T_{II}^2 \quad (2\theta)$$

$$R_{ii} = \frac{l^2}{2\pi^2} T_{ii}^2 \quad (2\theta)$$

$$R_{iI} = R_{Ii} = 0$$

où

$$T_{II} = b_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos 2n\theta$$

$$T_{ii} = a_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos 2n\theta$$

$$\text{avec } a_n = \frac{J'_n(y) J_n(x) - m J_n(y) J'_n(x)}{J'_n(y) H_n(x) - m J_n(y) H'_n(x)}$$

$$b_n = \frac{m J'_n(y) J_n(x) - J_n(y) J'_n(x)}{m J'_n(y) H_n(x) - J_n(y) H'_n(x)}$$

-  $x$  est le paramètre de taille du cylindre .

-  $y = m x$  ( $m$  est l'indice relatif du cylindre par rapport au milieu extérieur).

Approximations valables lorsque le rayon du cylindre est petit devant la longueur d'onde.

1) En ne tenant compte dans le développement de  $T_{II}$  et  $T_{ii}$  que des termes en  $x^2$ , les rapports de Rayleigh s'écrivent :

$$R_{II} = \frac{\pi^2 W^2}{2 \lambda_1^4} (m^2 - 1)^2$$

$$R_{ii} = \frac{2\pi^2 W^2}{\lambda_1^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \cos^2 2\theta$$

où  $W$  est le volume du cylindre (p. 25)

2) Lorsqu'on tient compte des termes en  $x^4$ , on obtient :

$$R_{II} = \frac{1^2}{2 \pi^2} \left[ b_0 + 2 b_1 \cos 2\theta \right]^2$$

$$R_{ii} = \frac{1^2}{2 \pi^2} \left[ a_0 + 2 a_1 \cos 2\theta + 2 a_2 \cos 4\theta \right]^2$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad b_0 &= \frac{\pi x^2}{4^4} (m^2 - 1) & a_1 &= \frac{\pi x^2}{4^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \\ a_0 = b_1 &= \frac{\pi x^4}{32} (m^2 - 1) & a_2 &= \frac{\pi x^4}{32} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \end{aligned}$$

La dissymétrie du diagramme de diffusion qui apparaît alors est caractérisée par  $\delta_{2\theta}$ .

$$\delta_{2\theta} = \left[ \frac{b_0 + 2 b_1 \cos 2\theta}{b_1 - 2 b_1 \cos 2\theta} \right]^2$$

$$\delta_{2\theta} \approx 1 + x^2 \cos 2\theta$$

Le facteur de dépolarisation à  $90^\circ$  s'écrit alors :

$$P = \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \frac{x^4}{64}$$

Cette approximation donne un ordre de grandeur correct du facteur de dissymétrie et du facteur de dépolarisation pour les valeurs du paramètre de taille inférieures à 0,8.

o o 0 o o

## BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-

- 1 - S. P. F. HUMPHREYS-OWEN  
Proc. Phys. Soc. B 68 325 (1955)
- 2 - L. TAUREL  
C. R. 234 2443 (1952)
- 3 - L. TAUREL et J. CHAPELLE  
C.R. 237 1510 (1953)
- 4 - L. TAUREL et G. CHAMPIER  
C. R. 236 1549 (1953)
- 5 - L. TAUREL et J. CHAPELLE  
C. R. 240 743 (1955)
- 6 - O. THEIMER et C. A. PLINT.  
Ann. Phys. 3 408 (1958)
- 7 - C. A. PLINT, O. THEIMER et W. A. SIBLEY.  
Ann. Phys. 5 342 (1958)
- 8 - O. THEIMER, C.A. PLINT et W. A. SIBLEY.  
Ann. Phys. 9 445 (1960)
- 9 - O. THEIMER et J. CANFIELD  
J. Appl. Phys. 33 570 (1962)
- 10 - W. A. SIBLEY.  
Phys. Rev. 132 2065 (1963)

- 11 - C. A. FLINT et M. L. BREIG  
J. Appl. Phys. 35 2745 (1964)
- 12 - J. D. ESHELBY, C. N. A. NEWBY, P. L. PRATT et A. B. LIDEARD.  
Phil. Mag. 3 76 (1958)
- 13 - J. KANTUREK et K. SUK  
Czech. J. Phys. B 13 800 (1963)
- 14 - M. I. ABAEV et M. I. KORNEFELD  
Sov. Phys. Solid State 5 2271 (1966)
- 15 - G. MIE  
Ann. Phys. 25 377 (1908)
- 16 - DEBYE  
Ann. Phys. 30 59 (1909)
- 17 - LORD RAYLEIGH  
Scientific Papers 74
- 18 - IGNATOUSKY  
Ann. Phys. 18 495 (1905)
- 19 - M. KERKER, L. H. KAUFFMAN et W. A. FARONE  
J. Opt. Soc. Am. 56 1053 (1966)
- 20 - M. KERKER et L. MATIJEVIC'  
J. Opt. Soc. Am 51 506 (1961)
- 21 - J. R. WATT.  
Can . J . Phys. 33 189 (1955)  
43 2212 (1965)

- 22 - VAN DE HULST  
                     Light scattering by small particles.  
                     Wiley & Sons. New-York     (1957).
  
- 23 - W. J. PANGONIS et W. HEULER  
                     Angular Scattering functions for spherical particles  
                     (Wayne State University Press. Detroit 1960)
- 24 - M. KERKER et E. MATIJEVIC'  
                     J. Opt. Soc. Am. 51 87     (1961)
  
- 25 - W. A. FARONE, M. KERKER et E. MATIJEVIC'  
                     Electro magnetic scattering. p. 55  
                     Pergamon Press. New-York. (1963)
  
- 26 - DEBYE  
                     Topics in Chemical Physics. Amsterdam (1962)
  
- 27 - S. AMELINCKX  
                     Nuovo Cimento Suppl. 2 569 (1958)
  
- 28 - S. BOYARSKAYA, M. I. VALMOUSKAYA, R. P. ZHITARW  
                     Phys. Stat. Sol. 10 493 (1965)
  
- 29 - S. MENDELSON  
                     J. Appl. Phys. 32 1579 (1961)
  
- 30 - P. R. MORAN.  
                     J. Appl. Phys. 29 1768 (1958)
  
- 31 - WESTWOOD.  
                     J. Appl. Phys. 33 1764 (1962)

- 32 - L. TAUREL  
J. Phys. Rad. 20 919 (1959)
- 33 - CHOLLOT et MORLOT  
J. Chim. Phys. 55 515 (1958)
- 34 - A. S. KEH.  
J. Appl. Phys. 31 1538 (1960)  
31
- 35 - M. GIRARD. NOTTIN & L. TAUREL  
C. R. 260 4198 (1965)
- 36 - A. GUINIER  
Solid State Physics 9 369 (1959)
- 37 - M. GIRARD.  
C.R. 257 2638 (1963)
- 38 - L. TAUREL et M. GIRARD-NOTTIN.  
J. Phys. Suppl. n°7-8. 27 C 3-25 (1966)
- 39 - DRYDEN  
J. Phys. Soc Japan Suppl. 3 18 p. 129 (1963)
- 40 - W. BARDSLEY et B. COCKAYNE  
Crystal Growth B-14  
Pergamon-Press New-York (1966)
- 41 - G. HAURET et M. NOTTIN-GIRARD  
Phys. Stat. Sol. 17 881 (1966)

- 42 - WALKER et GUINIER

Act. Met. 1 568 (1953)

- 43 - R. D. MAURER.

J. Appl. Phys. 33 2132 (1962)

- 44 - A. KESSLER

Communication privée.

o o O o o





